

cis, cis, cis, trans-[9] Annulenanion,
Eigenschaften und Reaktionen

Andreas Bieberbach

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555611_0014

cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanon,

Eigenschaften und Reaktionen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Andreas Bieberbach

aus

Oberaudorf

1976

1. Berichterstatter: Priv.Doiz. Dr. G. Boche

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1976



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Priv.Doiz. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von August 1971 bis Oktober 1975 durchgeführt.

Herrn Dr. G. Boche danke ich herzlich für wertvolle Ratschläge und Diskussionen und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren. Insbesondere Herrn H. Huber danke ich für die jederzeit geleistete Hilfestellung bei technischen Schwierigkeiten an Gaschromatographen und NMR-Spektrometern.

Für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen bin ich meiner Frau sehr dankbar.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
A. Annulene und ihre Eigenschaften	1
B. Die Bildung der [9]Annulenanionen	7
II. Die Reaktion der 9-substituierten <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona- 2,4,6-triene mit Elektronendonatoren	9
A. Darstellung und Reaktionen des <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona- 2,4,6-trien- <u>syn</u> -9-ylanions	10
B. Der Nachweis des <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien- <u>anti</u> -9-ylanions	15
C. Wie werden die [9]Annulenanionen <u>6</u> und <u>7</u> gebildet ?	19
D. Stabile Salze des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulenanions ...	24
1. Das Kaliumsalz	25
2. Das Natrium- und Lithium-Tetramethyläthylendiaminsalz	25
III. Die konformative und konfigurative Stabilität des <u>cis,cis,-</u> <u>cis,trans</u> -[9]Annulenanions	26
A. Die Topomerisierung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen- anions	28
1. Die Deuterium-Äquilibrierung	29
2. Die Linienformanalyse des Hochtemperaturspektrums ...	38
3. Die Sättigungsübertragung	45
4. Ermittlung der Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, E_A und $\log A$	49
5. Alternativ-Mechanismen der Topomerisierung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulenanions	53

	Seite
a) Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylanionen	55
b) Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-ylanionen	55
c) Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien-9-ylanionen	56
B. Die Isomerisierung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-	
anions	58
1. Katalysierte Isomerisierungen	59
a) Protonenkatalyse	59
b) Alkalimetall-Katalyse	61
c) Weitere Möglichkeiten der Katalyse	65
2. Thermische Isomerisierung	65
3. Photochemische Isomerisierung	66
C. Zur Topomerisierung, Isomerisierung und Stabilität des	
<u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions	67
IV. Elektrocyclische Ringöffnung des Cyclopropylradikals zum	
Allylradikal	70
A. Einführung	70
B. Ringöffnung des 2,2,3-Triphenyl-cyclopropylradikals ...	72
C. Untersuchungen zur Stereochemie der Cyclopropylradikal-	
Ringöffnung	74
V. Experimenteller Teil	80
A. Allgemeines	80
1. Physikalische Meßgeräte	80
2. Analysen, Schmelzpunkte	80
3. Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs	81
B. Herstellung der <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene ...	81
1. 9,9-Dibrom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	81
2. <u>syn</u> -9-Brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	82
3. <u>anti</u> -9-brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	82

	Seite
4. <u>anti</u> -9-Chlor- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	83
5. [9-D ₁]- <u>anti</u> -9-Chlor- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	83
6. <u>anti</u> -9-Methoxy- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien	84
C. <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und Alkalimetalle	84
1. <u>anti</u> -9-Methoxy- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Kalium, Natrium und Lithium	84
2. [9-D ₁]- <u>anti</u> -9-Chlor- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Kalium	85
D. 9-Brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und n-Butyl- lithium	85
1. <u>syn</u> -9-Brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und n-Butyllithium	85
a) Gaschromatographische Analyse	85
b) Unabhängige Synthese des <u>syn</u> -9-Methyl- <u>cis</u> -bicyclo- [6.1.0]nona-2,4,6-triens	86
c) Unabhängige Synthese des <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona- 2,4,6-triens	86
d) Unabhängige Synthese des <u>cis</u> -Dihydroindens	86
2. <u>anti</u> -9-Brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und n-Butyllithium	87
a) Unabhängige Synthese des <u>anti</u> -9-Methyl- <u>cis</u> -bicyclo- [6.1.0]nona-2,4,6-triens	87
b) Reaktion des <u>anti</u> -9-Methyl- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona- 2,4,6-triens mit Tetracyanäthylen	88
E. <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und M ⁺ -Naphthalid	89
1. <u>syn</u> -9-Brom- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und Natrium-Naphthalid	89
2. <u>anti</u> -9-Chlor- <u>cis</u> -bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und Natrium- bzw. Lithium-Naphthalid	89

3. Das Lithiumsalz des <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien- <u>syn</u> -9-ylanions und Natrium-Naphthalid	89
4. Das Lithiumsalz des <u>cis</u> -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien- <u>anti</u> -9-ylanions und Natrium-Naphthalid	90
F. Isolierung der Salze des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions	90
1. Das Kaliumsalz	90
2. Das Natrium-Tetramethyläthylendiaminsalz	91
3. Das Lithium-Tetramethyläthylendiaminsalz	91
G. Reaktionskinetische Untersuchungen	92
1. Die Topomerisierung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions	92
a) Die Deuteriumäquilibration	92
b) Die Linienformanalyse des Hochtemperatur-NMR-Spektrums	92
c) Die Sättigungsübertragung	94
d) Die Ermittlung der Aktivierungsparameter der Topomerisierung	94
2. Die Isomerisierung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions	98
H. Darstellung der Diacylperoxide	100
1. 2,2,3-Triphenyl-cyclopropyl- <u>trans</u> -1-diacylperoxid (<u>55</u>)	100
a) 2,2,3-Triphenyl-cyclopropan- <u>trans</u> -1-carbonsäure (<u>68</u>)	100
b) Umsetzung der Säure <u>68</u> zum Peroxid <u>55</u>	100
2. <u>cis,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (<u>65b</u>)	101
a) <u>cis,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropan-1-carbonsäure (<u>70b</u>)	101
b) Umsetzung der Säure <u>70b</u> zum Peroxid <u>65b</u>	102
3. <u>trans,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (<u>63a</u>)	102

a) <u>trans,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropan-1-carbon- säure (<u>70a</u>)	102
b) Umsetzung der Säure <u>70a</u> zum Peroxid <u>63a</u>	102
I. Zersetzung der Peroxide	103
1. 2,3,3-Triphenyl-cyclopropyl- <u>trans</u> -1-diacylperoxid	103
2. Zersetzung der isomeren 2,3-Diphenyl-cyclopropyl- 1-diacylperoxide <u>63a</u> und <u>63b</u>	103
a) <u>cis,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacyl- peroxid (<u>63b</u>)	103
b) <u>trans,trans</u> -2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacyl- peroxid (<u>63a</u>)	104
3. Zersetzung zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten und der Selektivität	105
a) Bestimmung der Konkurrenzkonstanten	105
b) Bestimmung der Selektivität des Cyclopropylradikals .	105
VI Anhang	106
Zusammenfassung	119
Literaturverzeichnis	121

I. Einleitung und Problemstellung

A. Annulene und ihre Eigenschaften

Annulene sind monocyclische Polyene, deren Ringatome sp^2 -hybridisiert sind¹. Die Ringgröße wird durch die in eckige Klammern gesetzte Zahl der (CH)-Einheiten des Moleküls angegeben. Bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind das Benzol ([6]Annulen) und das Cyclopentadienyl-Anion ([5]Annulenion)².

Nach Hückel³ sollten durchkonjugierte Monocyclen mit $(4n+2)$ π -Elektronen besonders stabil, mit $4n$ π -Elektronen dagegen instabil sein. Die erstgenannten Verbindungen werden "Aromaten" genannt, die instabileren $4n$ - π -Elektronen-Systeme dagegen als "antiaromatisch" bezeichnet.

Mit der Entwicklung vor allem der Kernresonanzspektroskopie erlebte die Untersuchung derartiger Moleküle einen enormen Aufschwung. Annulene und Annulenionen mit Ringgrößen zwischen 3 und 50 (CH)-Einheiten wurden dargestellt und auf ihre Übereinstimmung mit der Hückel-Regel untersucht⁴. Daraus ergab sich eine durch immer wieder neu hinzugekommene Erkenntnisse entfachte Diskussion über die "Aromatizität" oder "Antiaromatizität" der verschiedenen Verbindungen.

Alle Versuche, ein endgültiges, alle in Frage kommenden Moleküle umfassendes, quantitativ bestimm- und berechenbares Kriterium für den aromatischen Charakter angeben zu können, scheiterten jedoch⁵. So ist man gezwungen, von Fall zu Fall geeignete Merkmale zur Charakterisierung der einzelnen Verbindungen heranzuziehen.

Eine in diesem Zusammenhang häufig genannte Eigenschaft ist der durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Ringstrom, der sich auf die chemische Verschiebung im Kernresonanzspektrum auswirkt. Quantitative Aussagen zur Stabilität der verschiedenen Annulene lassen sich mit Hilfe dieses Effekts aber auch nicht machen.

Einer zweiten Eigenschaft der Annulene kommt ebenfalls große Bedeutung zu: Der Fähigkeit zu meist reversiblen konformativen und/oder konfigurativen Veränderungen, die allerdings auf Annulene mit mehr als 7 (CH)-Einheiten beschränkt ist, da nur bei solchen Ringgrößen mehr als ein Konformeres oder Isomeres auftreten kann.



Abb. 1a Konformationsänderung



Abb. 1b Konfigurationsänderung

Bei der Konformationsänderung, s. Abb. 1a, bleibt die Konfiguration, d.h. in diesem Fall die trans-Verknüpfung, erhalten. Entsteht bei diesem Prozeß ein mit dem Ausgangsprodukt deckungsgleiches Molekül, so spricht man von isodynamischem Austausch⁶, Molekül mit fluktuierender Struktur⁷, Automerisierung⁸ oder Topomerisierung⁹. Wir werden im folgenden die letzte Bezeichnung verwenden.

Bei der Konfigurationsänderung, s. Abb. 1b, findet ein Wechsel von einer trans- zu einer cis-Verknüpfung oder umgekehrt statt.

Bei vielen Annulenen sind diese Prozesse NMR-spektroskopisch untersucht und die Aktivierungsparameter bestimmt worden. Die Übergangszustände wurden durch Strukturen mit Doppelbindungsfixierung näherungsweise beschrieben, so daß die gemessenen Aktivierungsenergien zahlenmäßige Abschätzungen zumindest der unteren Grenzwerte für die Resonanzenergie eines bestimmten Systems zuließen.

Der quantitativen Bestimmung der konformativen und konfigurativen Labilität kommt deshalb besondere Bedeutung zu, weil die Ermittlung der Resonanzenergie mit Hilfe der Hydrier- und Verbrennungswärme bei Annulenen schwierig und bei Annulenionen unmöglich ist. Abgesehen vom Benzol sind diese Methoden bei anderen Annulenen experimentell nicht zuverlässig anwendbar. So stellte sich die von Sondheimer et al.¹⁰ für das [18] Annulen mit Hilfe der Verbrennungswärme bestimmte Resonanzenergie von 100 kcal/mol als falsch heraus¹¹, da das Molekül vor der Verbrennung oxidiert wird.

Für das [18] Annulen (1) fand Oth durch NMR-spektroskopische Analyse der Topomerisierung, die über eine Reihe von Zwischenstufen formuliert werden muß, s. Abb. 2, eine Aktivierungsenthalpie und damit einen unteren Grenzwert für die Resonanzenergie von 16.1 kcal/mol^{4b}.

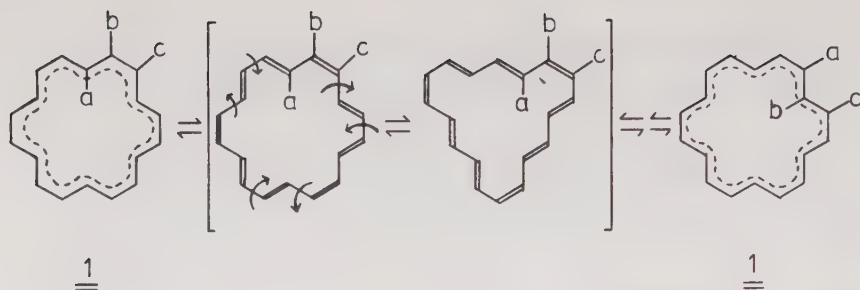
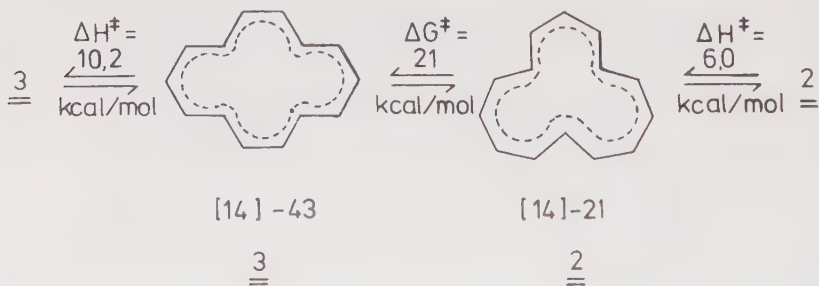


Abb. 2 Die Topomerisierung des [18]Annulens

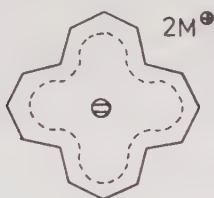
Für die beiden Isomeren des [14]Annulens, deren Konfigurationen nach einer Definition von Oth^{4b} als [14]-21 (2) und [14]-43 (3) bezeichnet werden, fand Oth für die Konformationsänderung $\Delta H^\ddagger$ -Werte von 6.0 bzw. 10.2 kcal/mol.



Dagegen erfordert der Konfigurationswechsel $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{2}$, der mit einer cis-trans-Isomerisierung verbunden ist, einen höheren Energieaufwand: Der $\Delta G^\ddagger$ -Wert beträgt 21 kcal/mol^{4b}, ein $\Delta H^\ddagger$ -Wert wird hier nicht angegeben.

Annulenionen sind thermisch wesentlich stabiler als die entsprechenden iso- π -elektronischen ungeladenen Spezies, das Benzol einmal ausgenommen. So kann man beim [16]Annulendianion (4)¹² und

beim [17]Annulen anion (5)¹³, beide iso- π -elektronisch mit dem [18]Annulen (1), bis 140°¹² bzw. 100°C¹³ keinerlei Linienverbreiterung im Kernresonanzspektrum feststellen.



4



5

Ähnlich ist die Situation bei den [9]Annulen anionen. Beide Isomere, das von Katz¹⁴ und Lalancette¹⁵ hergestellte all-cis-Isomere 6 ebenso wie das von Boche¹⁶ erstmals beobachtete cis,cis,cis,trans-[9]Annulen anion (7) sind im Gegensatz zu den iso- π -elektronischen [10]Annulen¹⁷ Aromaten¹⁸. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des thermodynamisch stabileren all-cis-Anions 6 ein scharfes Signal bei $\delta = 7.13$ ppm. Dieser Bereich entspricht der Erwartung bei einem Aromaten mit 1/9 negativer Ladung pro C-Atom.



6



7

Der aromatische Charakter des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen anions (7) ergibt sich ebenfalls aus der Lage der Protonen im Kernresonanzspektrum, s. Abb. 3.

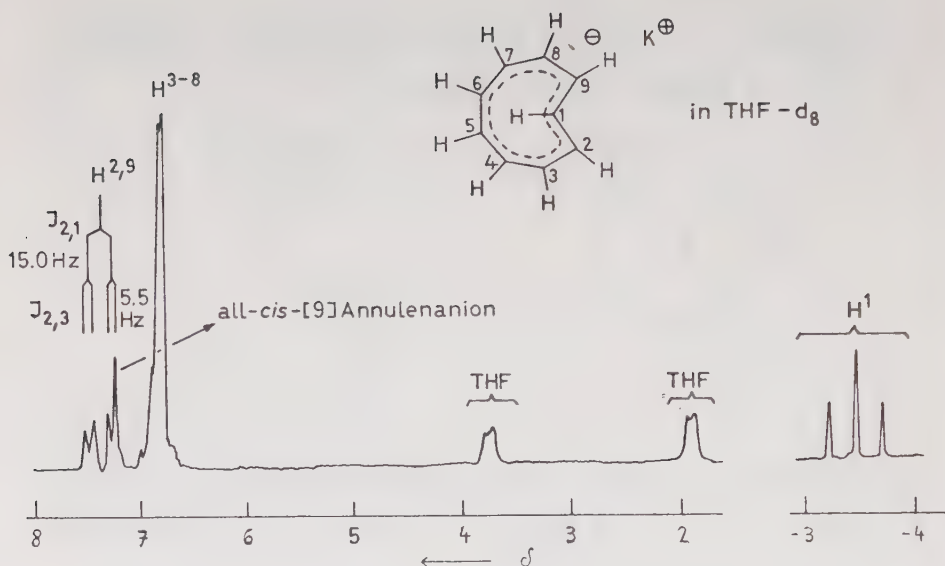


Abb. 3 ^1H -Kernresonanzspektrum des Kalium-cis,cis,cis,trans-[9]-Annulenions (7) in THF-d_8 bei 36°C

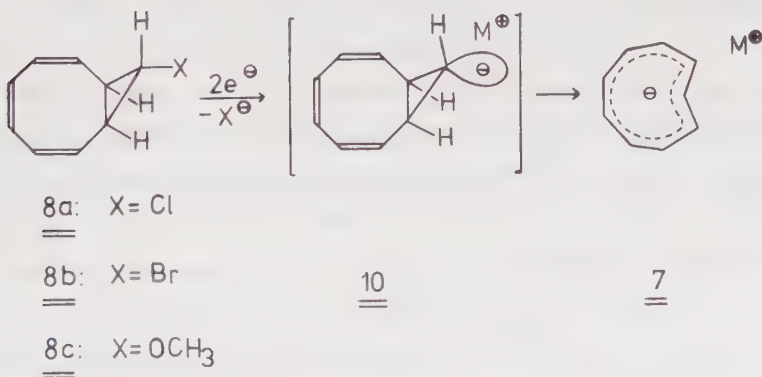
Zwischen $\delta = 6.5$ und 7.0 ppm absorbieren die sechs Protonen H^3 - H^8 ; das Signal von H^2 und H^9 liegt als breites Doppeldoublet bei $\delta = 7.3$ ppm ($J_{2,1} = 15 \text{ Hz}$, $J_{2,3} = 5 \text{ Hz}$), und H^1 absorbiert als Triplett bei $\delta = -3.5$ ppm ($J_{1,2} = 15 \text{ Hz}$). Wie bei den aromatischen Annulenen⁴ führt die Delokalisierbarkeit der π -Elektronen im äußeren Magnetfeld zu einem Ringstrom, der die Protonen außerhalb des Perimeters nach niedrigerer Feldstärke verschiebt, während das innere Proton H^1 stark abgeschirmt ist und bei hohem Feld absorbiert.

Meine Aufgabe war es, zu prüfen, ob sich konformative und konfigurationsveränderungen bei dem trans-Anion 7 nachweisen und zur

quantitativen Ermittlung energetischer Größen heranziehen lassen. Dazu war es auch notwendig, den Einfluß von Katalysatoren bzw. Lösungsmitteln auf diese Reaktionen zu untersuchen. Die Kenntnis katalytischer Effekte und der Lösungsmittel-Einflüsse sollte dann gestatten, Aussagen über die Aktivierungsparameter der thermischen Prozesse treffen zu können.

B. Die Bildung der [9]Annulenanionen

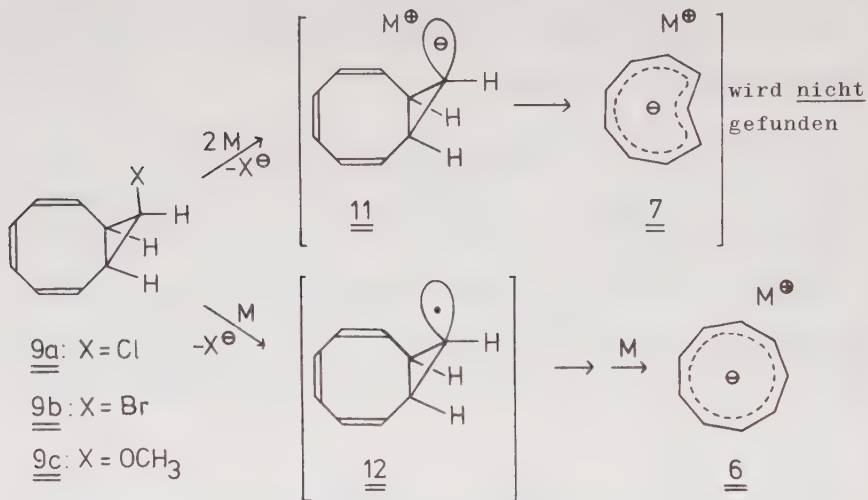
Katz¹⁴ und Lalancette¹⁵ beschrieben 1963 die Bildung des all-cis-[9]Annulen-anions 6 durch Umsetzung von anti-9-substituierten cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen 8 mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran (THF). Boche, Martens und Danzer¹⁶ konnten dagegen zeigen, daß diese Umsetzung primär zum cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anion (7) führt.



Der stereochemische Verlauf der Reaktion legte das intermediäre Auftreten des Cyclopropylanions 10 nahe, dessen konrotatorisch "erlaubte" Ringöffnung¹⁹ das trans-Anion 7 liefern sollte.

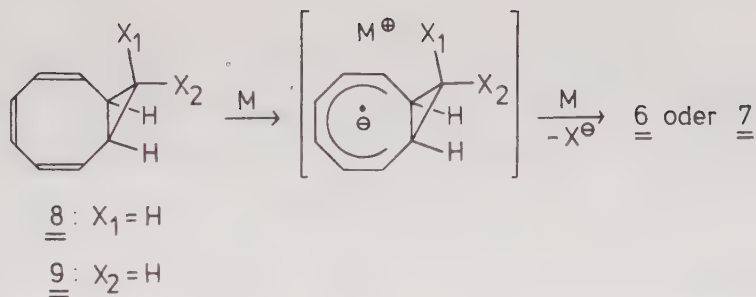
Setzte man allerdings die syn-substituierten Verbindungen 9 mit

Elektronendonatoren wie Alkalimetallen oder Radikalanionen wie Natrium-Naphthalid um, so erhielt man ausschließlich das all-cis-Isomere 6. Da das bei dieser Reaktion zu formulierende Cyclopro-



pylanion 11 ebenfalls zum trans-Anion 7 öffnen sollte, wurde angenommen, daß hier eine andere Zwischenstufe, nämlich das Cyclopropylradikal 12, für die stereospezifische Öffnung verantwortlich ist²⁰.

Statt der primären Reaktion mit der C-X-Bindung gibt es aber noch eine zweite Reaktionsmöglichkeit von 8 und 9 mit Elektronendonatoren: primäre Reduktion des Trienteils, an die sich die Öffnung des Dreirings unter Austritt des Substituenten X anschließt.



Nach ersten, nicht abgeschlossenen Untersuchungen in diesem Arbeitskreis zur Frage der Bildung der [9]Annulenanionen griff ich dieses Problem erneut auf, vor allem im Hinblick auf die Frage, ob die Cyclopropylanionen 10 und 11 als Zwischenstufen bei der Bildung des trans-Anions 7 in Frage kommen.

II. Die Reaktion der 9-substituierten cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene mit Elektronendonatoren

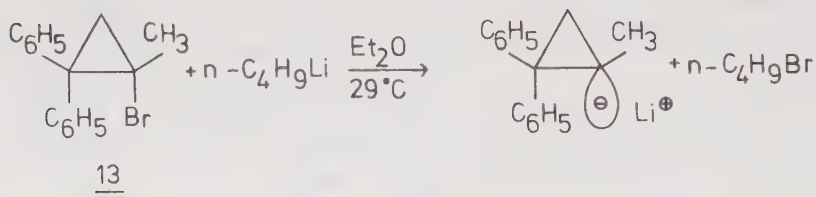
Da bei den Umsetzungen der 9-substituierten cis-Bicyclononatriene 8 und 9 mit Metallen niemals das intermediäre Auftreten der Cyclopropylanionen 10 und 11 beobachtet werden konnte (s.S. 7 bzw. 8), sollten diese Anionen durch unabhängige Synthese dargestellt werden.

Tritt Ringöffnung zum trans-Anion 7 ein, wäre zumindest der für die Reaktion der anti-Isomeren 8 angenommene Mechanismus über das Cyclopropylanion 10 bestätigt.

Die Methode der Wahl zur Darstellung der Anionen 10 und 11 sollte der Halogen-Metall-Austausch sein²¹.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht ganz geklärt. Es ist jedoch bekannt, daß der Austausch sehr schnell und reversibel

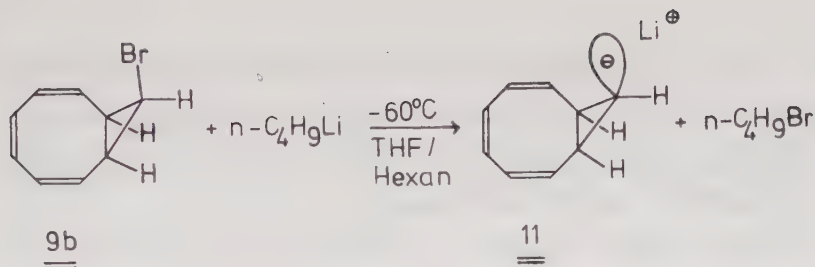
ist, wobei das Gleichgewicht bei Verwendung von Butyllithium weitgehend auf der Seite der Cyclopropylanionen 10 und 11 liegen müßte. Da die Reaktion, wie Walborsky²² am Cyclopropylsystem 13 nachgewiesen hat, unter Retention verläuft, ist ein Weg zur stereospezifischen Darstellung von 10 und 11 aufgezeigt, zumal intermediär keine freien Radikale auftreten sollten, die zur raschen Inversion führen.



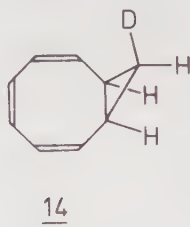
Damit ist gleichzeitig eine radikalische Cyclopropylringöffnung, die nach Berechnungen verschiedener Autoren²⁵ disrotatorisch erfolgen sollte, als mögliche, störende Nebenreaktion ausgeschlossen.

A. Darstellung und Reaktionen des cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-syn-9-ylanions (11)

Durch Umsetzung des syn-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (9b) mit n-Butyllithium bei -60°C erhielten wir das Cyclopropylanion 11. Dabei wurde 9b in THF vorgelegt und n-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die Wahl des Lösungsmittels ist für die Darstellung entscheidend. So entstand 11 in Äther/Hexan nicht.



Die Bildung des Cyclopropylanions 11 durch Halogen-Metall-Aus-tausch in stereospezifischer Reaktion wurde jüngst auch von Brookhart²⁴ beschrieben. Er erhielt aus 9b mit n-Butyllithium und anschließender Behandlung mit D₂O ausschließlich das syn-9-Deuterium-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (14).

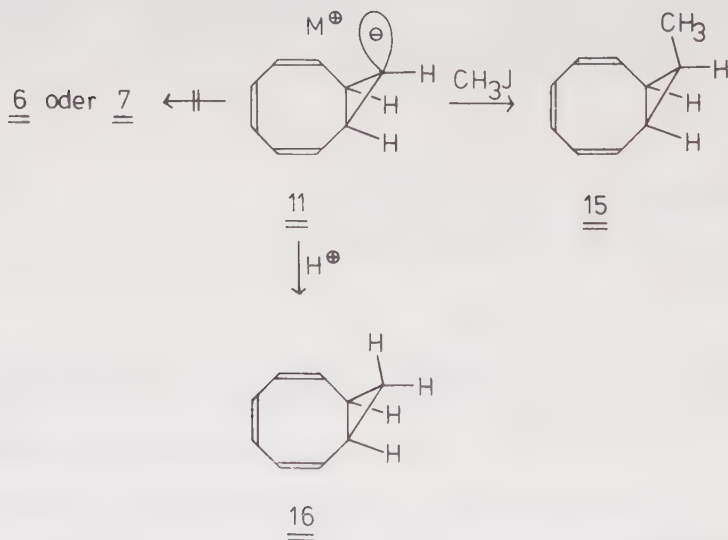


Das NMR-Spektrum der dunkelgrünen Lösung des Anions 11 in THF/Hexan zeigte ein Multipllett bei $\delta = 5.5\text{--}6.6$ ppm und ein Tripllett bei $\delta = 1.0$ ppm mit einer Kopplungskonstanten $J = 12.5$ Hz. Dieses Signal ist nicht identisch mit dem Hochfeld-Tripllett eventuell noch vorhandener n-Butyllithium-Protonen, die am anionischen C¹-Atom sitzen. Das Signal dieser Protonen erscheint auch bei $\delta = 1.0$ ppm, aber mit einer kleineren Kopplungskonstanten ($J = 8$ Hz). Kopplungskonstanten von 12.5 Hz belegen das Vorliegen syn-ständiger Wasserstoffe im Cyclopropansystem²⁵.

Das Cyclopropylanion 11 ist in THF/Hexan bis -25°C stabil. Bei weiterem Temperaturanstieg wird das Lösungsmittel deprotoniert

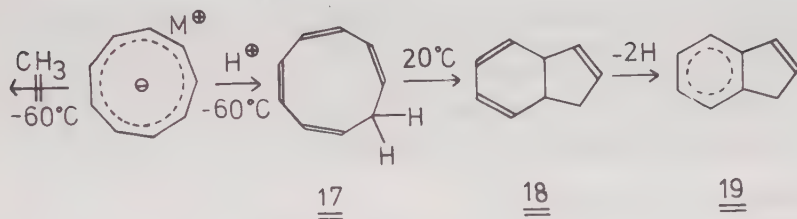
bzw. zersetzt. Entscheidend ist nun, daß bei -25°C weder das all-cis-[9]Annulen-anion (6) noch das isomere trans-Anion 7 gebildet wird! (Es sei daran erinnert, daß die Herstellung des cis- und des trans-Anions bei -30°C erfolgt).

Die NMR-Beobachtung wurde durch eine gaschromatographische Analyse der Methylierungs- und Protonierungsprodukte des Cyclopropyl-anions 11 bestätigt. Methyliert man eine THF-Lösung von 11 bei -60°C mit Methyljodid, dann reagiert 11 zum syn-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (15) ab.

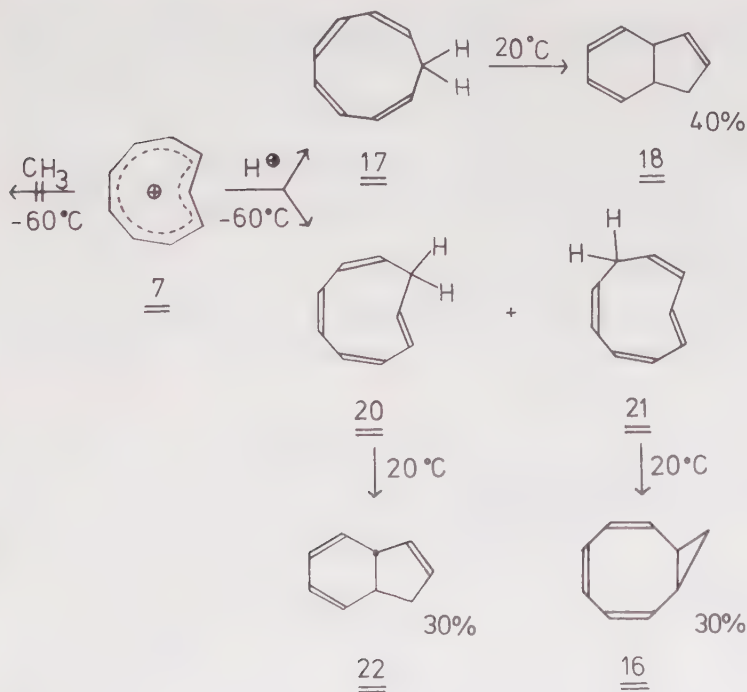


Da eventuell gebildete [9]Annulen-anionen bei dieser Temperatur mit CH_3I keine Reaktion eingehen, wurde die Reaktionslösung nach der Methylierung mit Salzsäure in THF bei -60°C protoniert. Nicht methyliertes Anion 11 sollte den Grundkörper 16 liefern. Aus 6 sollte das all-cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen (17) entstehen, dessen Va-

lenzisomerisierung zu cis-Dihydroinden 18 bekannt ist²⁶.



Die Protonierung des trans-Anions 7 sollte via 17, 20 und 21 ein Gemisch aus 16 und den Dihydroinden 18 und 22 ergeben²⁷.



Das Gaschromatogramm lieferte folgendes Ergebnis:

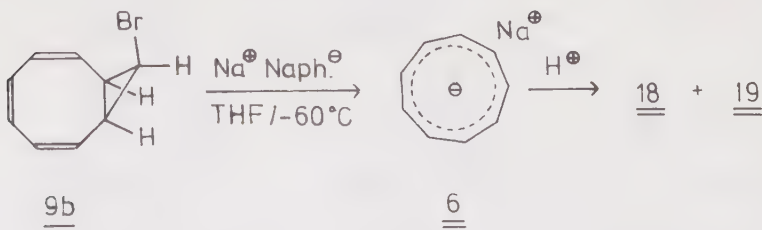
Neben 85 bis 90 Proz. syn-Methyl-bicyclononatrien 15 wurden nur 10 bis 12 Proz. Bicyclononatrien 16 gefunden. Drei weitere Produk-

te, unter ihnen cis-Dihydroinden 18 traten nur in Spuren (≤ 1 Proz.) auf. Da bei der Protonierung von 7 (!) der Grundkörper 16 immer zusammen mit 18 und 22 entsteht²⁷, in diesem Fall aber neben 16 weder 18 noch 22 in nennenswerter Menge gebildet wurde, muß das Bicyclononatrien 16 hier durch Protonierung des Cyclopropylanions 11 entstanden sein!

Die Verbindungen 15, 16 und 18 wurden durch Vergleich mit in unabhängiger Synthese dargestellten Proben^{14,26,28} gaschromatographisch identifiziert.

Um sicherzustellen, daß sich die Protonierungsprodukte 16, 18 und 22 der eventuell entstandenen [9]Annulenanonien 6 oder 7 unter den Reaktionsbedingungen nicht dem gaschromatographischen Nachweis entziehen, wurden 6 und 7 in Kontrollversuchen ebenfalls bei -60°C in THF hergestellt und die Produkte der Umsetzung mit CH_3J und Salzsäure untersucht.

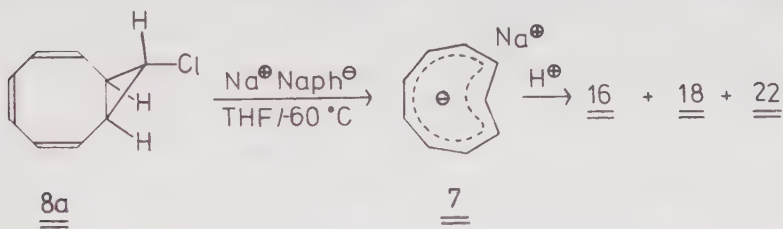
Dazu wurde einmal das syn-Bromid 9b mit Natrium-Naphthalid in THF bei -60°C umgesetzt und, wie oben beschrieben, mit CH_3J und Salzsäure in THF aufgearbeitet.



Das Primär entstandene all-cis-[9]-Annulenanon (6) konnte an Hand seiner Protonierungsprodukte²⁶ gaschromatographisch eindeutig nachgewiesen werden: Neben 15 Proz. Inden (19), durch Oxidation

aus 18 entstanden und identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe, war cis-Dihydroinden 18 das Hauptprodukt. Das Methylierungsprodukt 15 des Cyclopropylanions 11 wurde dagegen nicht beobachtet. Bei Umsetzung mit Lithium-Naphthalid erhielt man das gleiche Ergebnis, das Gegenion spielt also bei dieser Reaktion keine Rolle.

Der zweite Kontrollversuch wurde mit dem anti-Chlorid 8a durchgeführt.



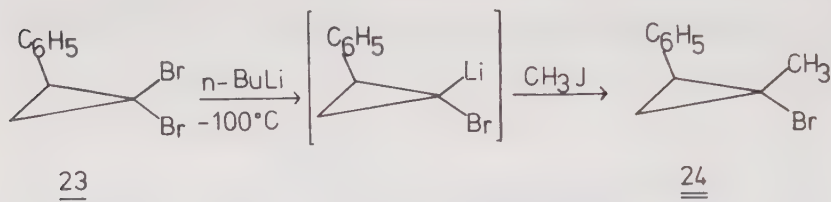
Wie beim trans-Anion 7 zu erwarten²⁷, fanden wir nach Umsetzung mit CH_3J und anschließender Protonierung ein Gemisch aus Bicycnonatrien 16 sowie cis- und trans-Dihydroinden 18 bzw. 22. Weitere Produkte traten nicht auf.

Damit zeigte auch die gaschromatographische Untersuchung der Methylierungs- bzw. Protonierungsprodukte des syn-Cyclopropylanions 11, daß dieses nicht zu den Annulen anionen 6 bzw. 7 öffnen kann.

B. Der Nachweis des cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-anti-9-ylanions (10)

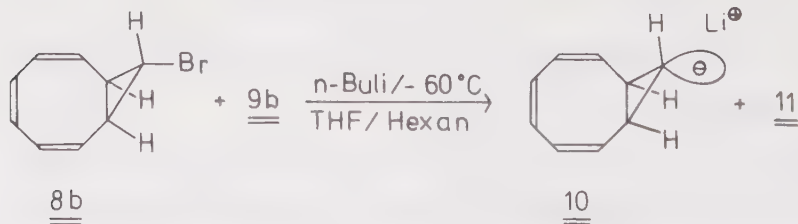
Um den analogen Nachweis für das Auftreten des anti-Cyclopropylanions 10 führen zu können, mußte das anti-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8b) hergestellt werden. anti-Brom-Verbin-

dungen dieses Typs, die sich durch Monobromcarben-Addition an Olefine direkt nicht herstellen lassen, können aus Dibromcyclopropanen durch Umsetzung mit n-Butyllithium bei -100°C gewonnen werden. So konnte Hiyama et al.²⁹ aus dem Dibromid 23 in 70 %iger Ausbeute das methylierte Monobromid 24 isomerenfrei erhalten.



In unserem Fall führte diese Methode nach der Protonierung allerdings zu einem Gemisch aus syn- und anti-Monobromid 9b und 8b. Die Zusammensetzung schwankte zwischen 65:35 und 35:65 Proz. Dies ließ sich dem Verhältnis der ^1H -NMR-Signale der 9-ständigen Wasserstoffe entnehmen. Die Zuordnung der Signale erfolgte wieder durch die typischen Kopplungskonstanten²⁵ am Dreiring: Für die syn-Brom-Verbindung 9b beträgt sie 7.5 Hz, für das anti-Isomere 8b 4.3 Hz.

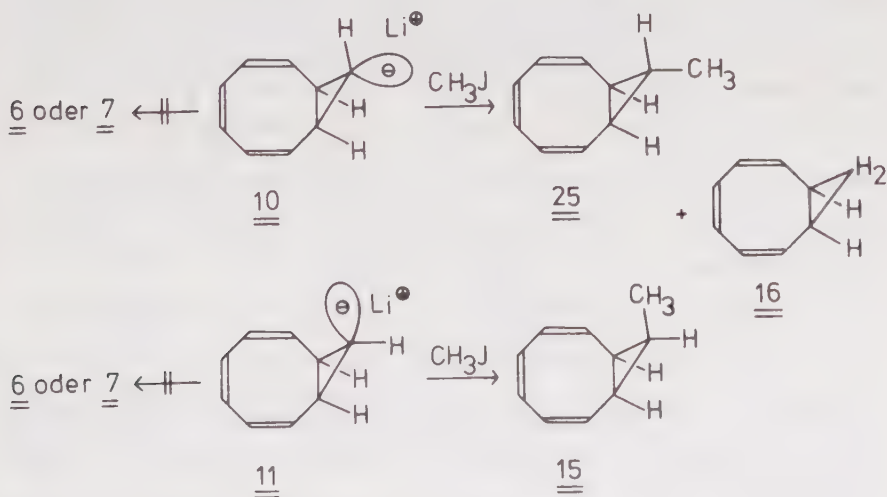
Das Gemisch aus 8b und 9b setzten wir wiederum mit n-Butyllithium in THF/Hexan bei -60°C um.



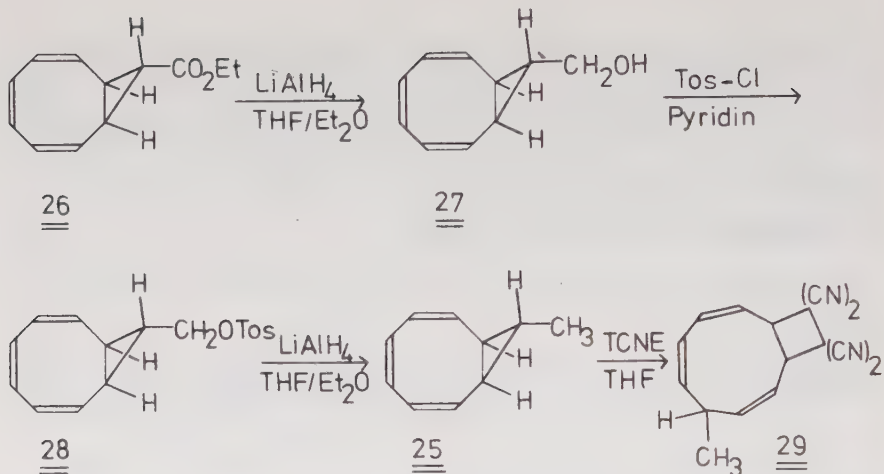
Im Kernresonanzspektrum ließ sich das anti-Anion 10 nicht zweifelsfrei zuordnen, denn das beobachtete Triplett bei $\delta = 1.0$ ppm ($J = 8$ Hz) kann auch dem n-Butyllithium zukommen. Signifikant ist jedoch, daß beim Erwärmen auf -25°C auch hier keine Signale des trans-Anions 7 beobachtet werden.

Daß das anti-Anion 10 vorlag, wurde wieder gaschromatographisch nachgewiesen.

Ausgehend von der 1:1-Mischung aus 8b und 9b führte die Reaktion mit n-Butyllithium, Methyljodid und Salzsäure zu 15, 25 und 16 im Verhältnis 2:2:1. Der Anteil der Protonierungsprodukte der [9]Annulenanionen 6 und 7 betrug auch bei diesem Versuch ≤ 1 Proz.

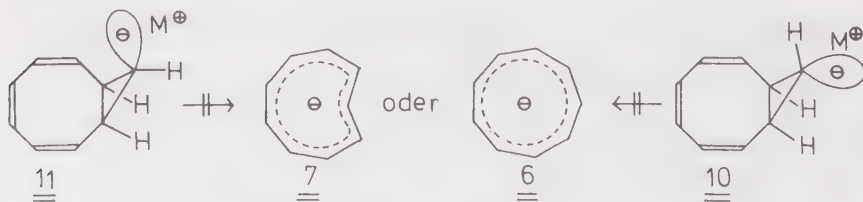


Zur gaschromatographischen Identifizierung des anti-Methylderivats 25 wurde diese Verbindung unabhängig synthetisiert. Wir gingen dabei entsprechend einer Vorschrift von Walborsky²² vor und reduzierten den Ester 26 zum Alkohol 27. Umsetzung zum Tosylat 28 und Reduktion mit LiAlH_4 ergab den Kohlenwasserstoff 25.



Radlick³⁰, der 25 ebenfalls auf diesem Weg darstellte, gibt NMR-Daten an, die mit dem Spektrum des von uns synthetisierten Methyl-Bicyclononatriens 25 nicht übereinstimmen. Daß in unserem Fall tatsächlich 25 vorlag, belegte nicht nur die C,H-Analyse und das Massenspektrum, sondern auch die Umsetzung von 25 mit Tetracyanäthylen (TCNE) zu einem 1:1-Addukt 29, das mit einem von Paquette³¹ auf gleiche Weise erhaltenen Produkt identisch war.

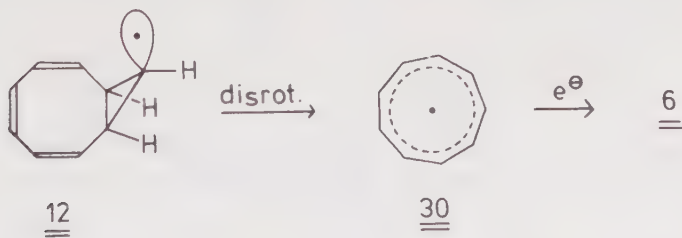
Damit stand eindeutig fest, daß die Bildung der [9]Annulenanonien 6 bzw. 7 weder über das anti-Cyclopropylanion 10 noch über das syn-Isomere 11 abläuft. Dies ist eine erneute Bestätigung dafür, daß 1-H-substituierte Cyclopropylanionen nicht zu den isomeren Allylanionen öffnen.



Die hohe Stereospezifität (99 Prozent) der Bildung des trans-Anions 7 aus anti-Methoxy-, anti-Chlor- und anti-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8a, b und c) muß also auf eine andere Ursache als die konrotatorische Öffnung eines Cyclopropylanions zurückzuführen sein.

C. Wie werden die [9]Annulen-anionen 6 und 7 gebildet?

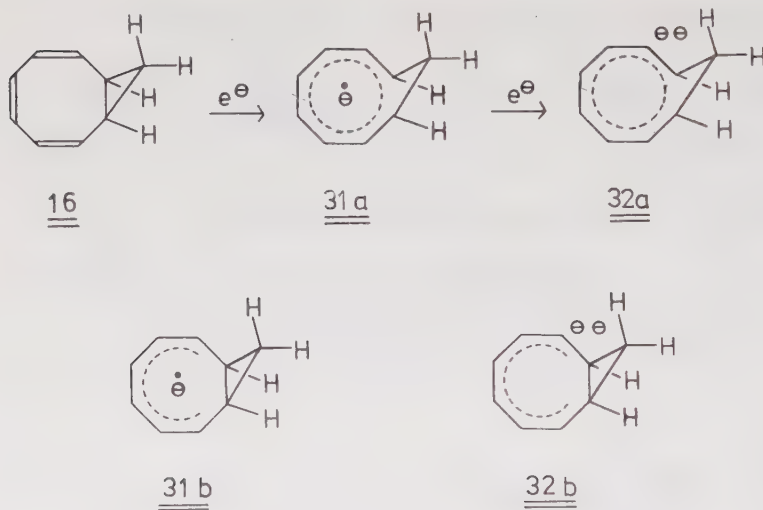
Nachdem so nachgewiesen werden konnte, daß die Cyclopropylanionen 10 und 11 als Zwischenstufen bei der Bildung der [9]Annulen-anionen nicht in Frage kommen können, da ferner die Ringöffnung einer Cyclopropylradikal-Zwischenstufe wie 12 disrotatorisch²³ zu all-cis-konfigurierten Produkten wie 30 verlaufen sollte, muß der Bildung des trans-Anions 7 auf jeden Fall ein anderer Mechanismus zu Grunde liegen.



10, 11 und 12 entstehen durch Übertragung von zwei bzw. einem Elektron auf die C-X-Bindung an C⁹. Eine Alternative zu dieser Reaktion ist die Reduktion des Trienteils der Bicyclononatriene durch Elektronen.

Beispiele für derartige Reduktionen sind aus der Literatur bekannt. So erhielten sowohl Winstein^{32a,c} als auch Katz^{32b} bei der Umsetzung des Bicyclononatriens 15 mit einem Äquivalent Ka-

lium bzw. durch elektrolytische Reduktion das Radikalanion $\underline{\underline{31}}^{32a,b}$, und nach Zugabe von überschüssigem Kalium das Dianion $\underline{\underline{32}}^{32c}$. Sie schlugen für die erhaltenen Verbindungen die ringoffenen Strukturen $\underline{\underline{31a}}$ und $\underline{\underline{32a}}$ vor.

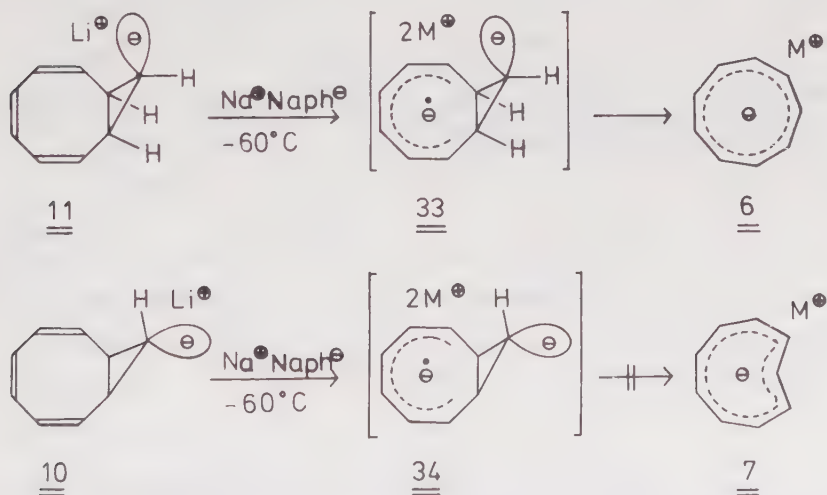


Die monocyclischen Strukturen $\underline{\underline{31a}}$ und $\underline{\underline{32a}}$ können aber nicht als gesichert gelten, denn bei der Reaktion von $\underline{\underline{32}}$ sowohl mit Methanol^{33a} als auch mit Tetrachlorkohlenstoff^{33b} erhielten die Autoren bicyclische Abfangprodukte. Zudem wies Haddon³⁴, der PMO-Rechnungen durchführte, darauf hin, daß für $\underline{\underline{32}}$ die bicyclische Struktur $\underline{\underline{32b}}$ bevorzugt sein sollte.

Für die stereospezifische Ringöffnung der anti-9-substituierten Bicyclononatriene 8 zum trans-Anion 7 sollte das Dianion $\underline{\underline{32b}}$ keine geeignete Zwischenstufe darstellen. Dieses "closed-shell"-System müßte den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁹ zufolge disrotatorisch

öffnen, wodurch die all-cis-Konfiguration der Folgeprodukte festgelegt wäre.

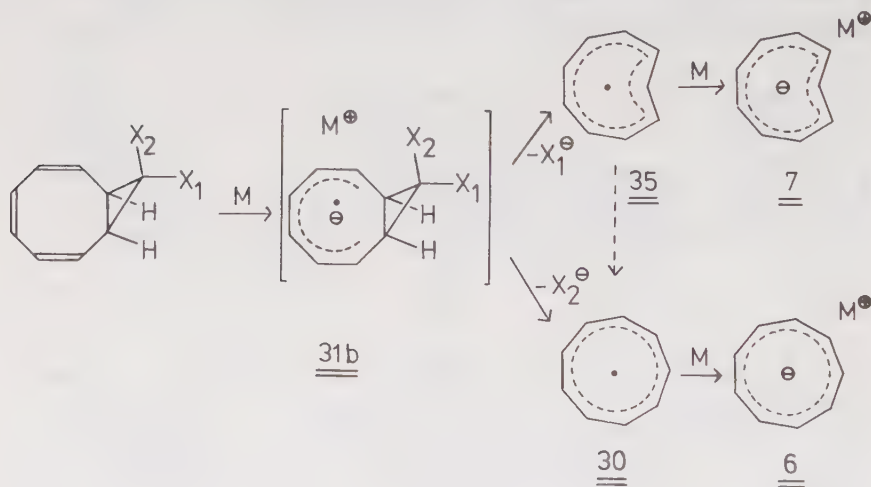
Eine Öffnung über die Radikaldianionen 33 und 34 kann bei der Bildung des trans-Anions 7 mit Sicherheit keine Rolle spielen. Dies konnten wir folgendermaßen nachweisen: Setzt man die aus den Bromiden 8b und 9b dargestellten Cyclopropylanionen 10 und 11 mit Natrium-Naphthalid in THF um, so öffneten die entstehenden Radikaldianionen zwar den Ring, aber in keinem Fall erhielt man das trans-Anion 7.



Aus dem syn-Anion 11 entstand ausschließlich das all-cis-Anion 6, was durch die Identifikation der Protonierungsprodukte nachgewiesen wurde. Bei der Umsetzung des anti-Anions 10 mit Natrium-Naphthalid bei -60°C und anschließender Protonierung erhielt man ein Produktgemisch, in dem sich die Protonierungsprodukte des trans-Anions 7, das trans-Dihydroinden 22 und das Bicyclonona-

trien 16 (s.S. 13) nicht nachweisen ließen.

Somit bleibt als mögliche Zwischenstufe nur noch das Radikal-anion 31b. Wie Arbeiten von Bauld³⁵ gezeigt haben, können gerade Radikalanionen bei tiefer Temperatur sehr leicht Ringöffnungsreaktionen eingehen. Dementsprechend ließe sich die Bildung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anions (7) über die Zwischenstufen 31b und 35 formulieren.



Die mögliche Isomerisierung des trans-Radikals 35 zum cis-Isomeren 30 sollte wesentlich langsamer sein als die bekannterweise sehr rasche Elektronenübertragungsreaktion auf 35 zu 7.

Die Stereospezifität der [9]Annulen-anionen-Bildung aus den syn- bzw. anti-substituierten Bicyclononatrienen 8 und 9 läßt sich durch Betrachtung der während der Öffnung des Dreirings unter Austritt eines Substituenten auftretenden Wechselwirkungen der beteiligten Orbitale verstehen. Die Verhältnisse entsprechen dabei genau denen bei der Ringöffnung von Cyclopropylkationen³⁶.

Im Falle der syn-Verbindungen 2 ist die Bildung der all-cis-Konfiguration begünstigt, weil beide Orbitale, die durch die disrotatorische Öffnung der Dreiring-5-Bindung entstehen, mit dem leeren Orbital, das durch Austritt des Substituenten $X^\ominus$ an C^9 entsteht, wechselwirken können, s. Abb. 4.

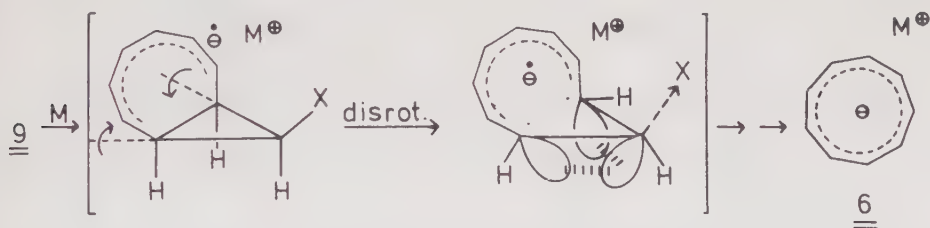


Abb. 4 Überlappungsmöglichkeiten bei der disrotatorischen Ringöffnung der syn-substituierten Bicyclononatrien-Radikal-anionen

Die alternative Disrotation in der entgegengesetzten Richtung läßt diese Wechselwirkung nicht zu. Zudem würde diese Disrotation zu einem 9-Ring mit zwei trans-Bindungen, dem cis,cis,trans,trans-[9]Annulen anion führen. Diese Spezies sollte wegen der trans-annularen Wechselwirkungen erheblich instabiler sein.

Im Falle der anti-substituierten Verbindungen 8 würde nun die Disrotation mit den günstigsten Wechselwirkungen zum cis,cis,trans-trans-[9]Annulen anion führen, während die disrotatorische Bildung des all-cis-9-Rings keine günstigen Wechselwirkungen beinhaltet. Eine disrotatorische Öffnung ist in diesem Fall also ungünstig! Bei einer konrotatorischen Öffnung wird dagegen zumindest die Überlappung eines Orbitals mit dem sich an C^9 bildenden sp^2 -Orbital möglich, s. Abb. 5.

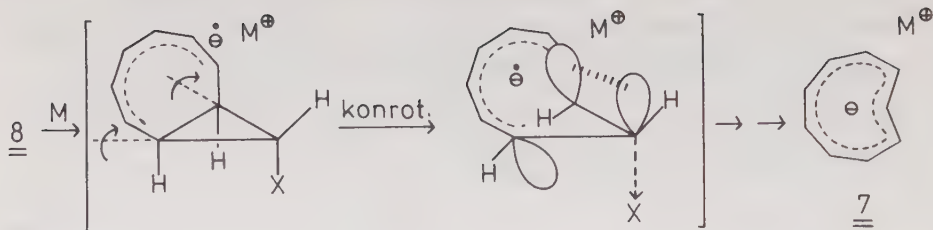
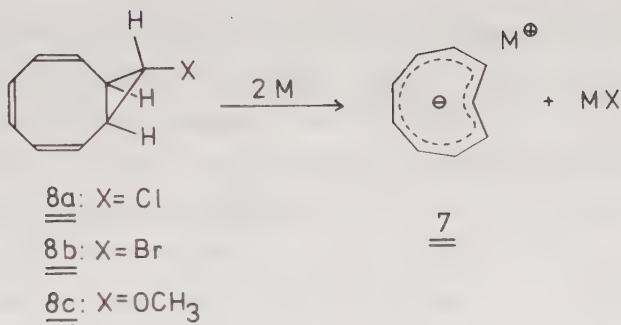


Abb. 5 Überlappungsmöglichkeiten bei der konrotatorischen Ringöffnung der anti-substituierten Bicyclononatrien-Radikalanionen

Obwohl sich auf diese Weise die stereochemischen Ergebnisse bei der Bildung der [9]Annulenyanionen erklären lassen, sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß dieser Mechanismus eine Arbeitshypothese und kein Beweis ist. Erste Ergebnisse von Ringöffnungsreaktionen 9,9-Dihalogen-substituierter Bicyclononatriene lassen sich mit dem oben beschriebenen Modell nicht in Einklang bringen. Bei diesen Verbindungen liegen jedoch noch keine systematischen stereochemischen Untersuchungen vor.

D. Stabile Salze des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenyanions (7)

Die Herstellung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenyanions 7 aus der Methoxyverbindung 8c, dem Bromid 8b und dem Chlorid 8a hat zur Folge, daß die Reaktionslösung außer dem Salz des Anions 7 auch noch Alkalimethylat, -bromid bzw. -chlorid (MX) enthält.



Um die thermische Stabilität des Annulenyanions 7 quantitativ untersuchen zu können, war es deshalb notwendig, aus dem Reaktionsgemisch ein gereinigtes, kristallines trans-Anion 7 MX-frei zu isolieren.

1. Das Kaliumsalz

Um dieses Salz kristallin zu erhalten, trennte man überschüssiges Kalium sowie Kaliummetholat aus der Reaktionslösung ab und entfernte das Lösungsmittel THF. Den nicht-kristallinen Rückstand nahm man in Diäthyläther auf, aus dem 7 bei -25°C als farbloses, hygroskopisches Ätherat auskristallisierte. Vollständiges Abziehen des Äthers ließ hellgraue Kristalle des Kaliumsalzes von 7 zurück, die bei $305\text{--}315^{\circ}\text{C}$ u. Zers. schmolzen. Bei der Elementaranalyse verbrannte dieses Salz explosionsartig.

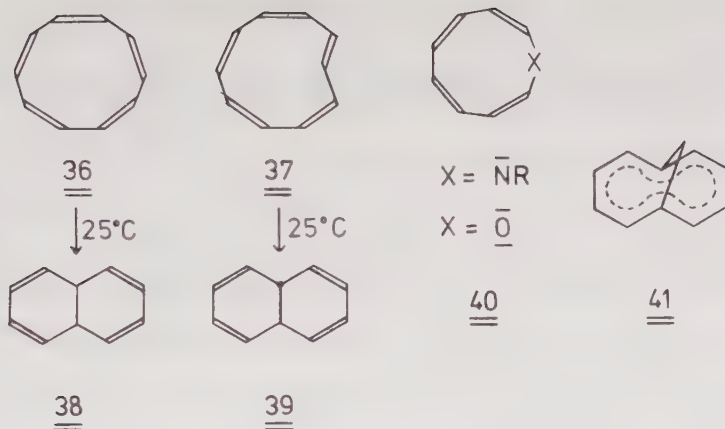
2. Das Natrium- und Lithium-Tetramethyläthylendiaminsalz

Die Natrium- und Lithiumverbindungen 7 waren nicht in kristalliner Form faßbar. Obwohl in beiden Fällen kristalline Ätherate erhalten wurden, blieben beim Abziehen des Äthers stets flüssige Rückstände.

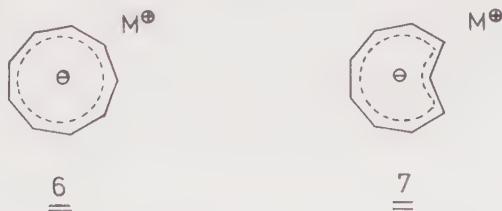
Wir versetzten deshalb die Methylat-freie THF-Lösung der Natriumverbindung, die man aus der anti-Methoxyverbindung 8c und Natrium selbst bei +25°C in 98 proz. Ausbeute erhält, mit 1 Moläquiv. Tetramethyläthylendiamin (TMEDA). Nach der Entfernung des THF kristallisierte das Natrium-TMEDA-Salz aus Toluol bei -5° bis -10°C in Form farbloser Quader aus. Die an der Luft zersetzliche, im verschlossenen Gefäß wochenlang haltbare Substanz schmolz bei 232-236°C u. Zers. Im Analysenrohr verbrennt diese Verbindung ebenfalls explosionsartig. Das Lithium-TMEDA-Salz wurde analog zum Natrium-Salz dargestellt. Umkristallisation aus Toluol lieferte feine, nadelförmige Kristalle, die bei 105-108°C schmolzen.

III. Die konformative und konfigurative Stabilität des cis,cis,- cis,trans-[9]Annulenans

In der Reihe der Verbindungen mit $(4n+2)$ π -Elektronen ("Hückel-Aromaten") folgen auf das Benzol die Monocyclen mit 10 π -Elektronen. Wie Masamune¹⁷ nachwies, besitzen die Grundkörper, die Cyclodecapentaene ([10]Annulene) 36 und 37 aber keinen aromatischen Charakter. Die zwischen -80° und -60°C als kristalline Substanzen isolierbaren Isomeren sind nichtplanare Olefine mit großer konformativer Beweglichkeit. Bei 20°C isomerisieren sie in die entsprechenden Dihydronaphthaline 38 und 39.



Auch die Heteronine 40 mit Ausnahme von $\text{X} = \text{NH}$ und $\text{X} = \text{N}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ sind keine Aromaten. Wird das Ringsystem aber durch eine Brücke in eine annähernd planare Anordnung gezwungen, so erhält man mit dem 1.6-Methanocyclodecapentaen (41)³⁸ eine Verbindung, die die NMR-Kriterien eines Aromaten erfüllt.



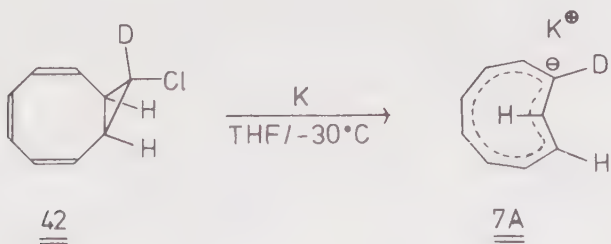
Dies ist auch der Fall, wenn im Monocyclus 40 für X eine $(\text{CH})^{\ominus}$ -Gruppe steht. Es bestätigt sich also wieder, was bei den 18 π -Elektronensystemen beobachtet wurde^{4b}: Die geladenen [9]Annulen-anionen 6 und 7 sind wesentlich stabiler als die nichtgeladenen Kohlenwasserstoffe 36 und 37 . Zur quantitativen Bestimmung dieser Stabilität eignete sich besonders gut das cis,cis,cis,trans-[9]Annulen anion (7), da es die Möglichkeit zur Messung sowohl

Durch diese Topomerisierung kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen neun Anionen $\underline{\underline{7-I}}$ - $\underline{\underline{7-IX}}$. Um die Topomerisierung beim trans-Anion $\underline{\underline{7}}$ zu untersuchen und zu beweisen, führten wir mehrere Versuche durch.

1. Die Deuterium-Äquilibrierung

Gelingt es, in einer topomerisierenden Spezies wie $\underline{\underline{7}}$ eine bestimmte Position zu markieren, so läßt sich durch die Verteilung der Markierung auf die anderen Positionen des Moleküls die Topomerisierung beweisen. Dieses Verfahren wurde bei vielen Verbindungen mit "fluktuierender Struktur" angewandt³⁹.

Auch das [9]Annulenanion $\underline{\underline{7}}$ ließ sich mit einer Markierung an einer bestimmten Position des Moleküls darstellen. Setzte man das syn-9-Deuterium-anti-9-chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien ($\underline{\underline{42}}$) mit Alkalimetallen um, konnte man ein cis,cis,cis-, trans-[9]Annulenanion mit Deuterium in einer Eckposition ($\underline{\underline{7A}}$) erwarten.



Die Entstehung von $\underline{\underline{7A}}$ nach 6-stdg. Reaktion von $\underline{\underline{42}}$ mit Kalium in THF bei -30°C war mit Hilfe des Kernresonanzspektrums leicht auszumachen: Das innere Wasserstoffatom, das bei $\delta = -3.5$ ppm absorbiert, zeigte neben geringen Anteilen des bekannten Triplettts, s. Abb. 3, S. 6, ein durch die erhebliche D-H-Kopplung verbreitertes Dublett-Signal ($J = 15$ Hz), s. Abb. 7.

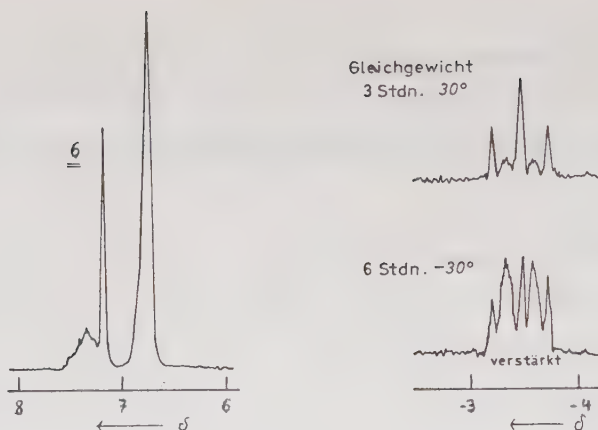


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) des trans-Anions 7A nach der Herstellung (6 h, -30°C), sowie nach 3 h bei 30°C in THF (Äquilibrium). Der scharfe Peak bei $\delta = 7.1$ ppm entstammt dem all-cis-Isomeren 6.

Die Topomerisierung sollte nun das zunächst gebildete Anion 7A mit den acht Isomeren 7B - 7J in ein reversibles Gleichgewicht versetzen, s. Abb. 8.

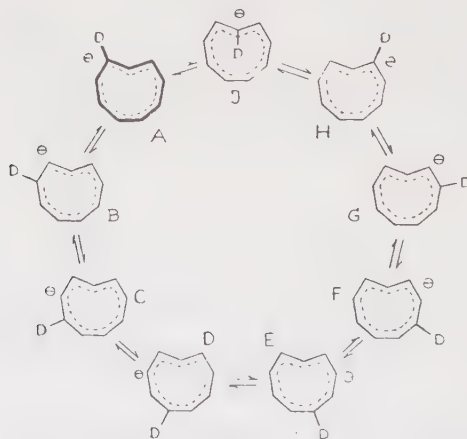


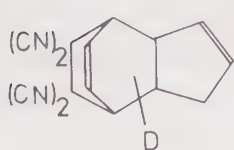
Abb. 8 Die Topomerisierung des mono-D-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions: 9 isomere Anionen 7A bis 7J

Bei gleichen k-Werten für alle Topomerisierungsschritte - eine auf Grund des vernachlässigbaren Isotopieeffektes gerechtfertigte Annahme - beträgt die Konzentration jedes der Anionen A bis J nach Einstellung des Gleichgewichts $1/9$ der Anfangskonzentration A_0 . Da J, dessen Deuterium nach innen ragt, im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -3.5$ ppm nicht beobachtet werden kann, geben zwei - A und H - von 8 Isomeren Anlaß zum Dublett, während die 6 Isomeren B,C,D,E,F und G bei $\delta = -3.5$ ppm ein Triplet verursachen. Daraus ergibt sich ein Gleichgewichtsverhältnis Dublett:Triplet = 1:3.

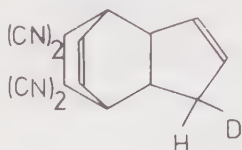
Wie Abb. 8 zu entnehmen ist, zeigt das Kernresonanzspektrum der 3 h auf 30°C erwärmten Reaktionslösung des mono-D-cis,cis,cis-trans-[9]Annulen-anions dieses sich nicht mehr verändernde Dublett:Triplet-Verhältnis.

Um einen D-H-Austausch als Ursache der spektralen Veränderung auszuschließen, untersuchten wir massenspektrometrisch den Deuterierungsgehalt des mono-D-trans-Anions nach der Äquilibrierung.

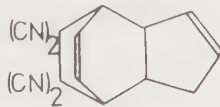
Dazu wurde dieses Anion 7 protoniert und nach Valenzisomerisierung als Dihydroinden-Tetracyanäthylenaddukt 43a abgefangen.



43a



43b



43c

Die quantitative Bestimmung des Deuteriumgehalts erfolgte durch Vergleich des mit Isobutan⁴⁰ chemisch induzierten Massenspektrums⁴¹ von 43a mit Spektren von spezifisch mono-deutertem 43b

und nicht-deutertem 43c. Dabei ergab sich für 43a ein Gehalt von 94 ± 1.5 Proz. bezogen auf ein Deuterium.

Die Abnahme des Dubletts zu Gunsten des Triplets ausgehend vom mono-deutertierten cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanion 7A wird also durch eine gleichmäßige Deuterium-Verteilung auf alle Ringpositionen in den 9 Isomeren 7A - 7J und nicht durch D-H-Austausch bewirkt. Damit ist die Topomerisierung beim cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanion 7 bewiesen.

Die Kinetik der Deuterium-Äquilibration

Das im NMR-Spektrum beobachtete Abnehmen des ursprünglichen Dubletts zum Gleichgewichtsverhältnis Dublett:Triplet = 1:3 ist die Observable eines komplexen Systems reversibler Folgereaktionen erster Ordnung, an denen die neun Anionen 7A bis 7J beteiligt sind.

Um die Aktivierungsparameter dieser Topomerisierung aus der zeitlichen Veränderung des Dublett:Triplet-Verhältnisses ermitteln zu können, ist es notwendig, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RG-Konstante) des Einzelschritts, k_{TOPOM} , zu kennen. Um diese zu erhalten, muß die Formalkinetik des gesamten Systems gelöst werden, d.h. die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit aller Anionen A bis J ermittelt werden. Dann läßt sich aus der Konzentration von A + H die jeweilige Dublett- oder aus der Konzentration B+C+D+E+F+G die jeweilige Triplet-Konzentration - beide sind experimentell zugänglich - als Funktion der Zeit, der Anfangskonzentration (die der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt wird) und der RG-Konstanten k_{TOPOM} darstellen.

Die wesentlichen Operationen zur Lösung der Formalkinetik und da-

mit zur Erstellung dieser Gleichungen sind im folgenden kurz angeführt⁴². Eine ausführliche Beschreibung des Rechengangs ist als Anhang beigefügt.

Für komplexe kinetische Systeme mit reversiblen Folgereaktionen erster Ordnung ist ein Lösungsansatz in allgemeiner Form bekannt⁴³⁻⁴⁵. Die Berechnung beginnt mit der Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die neun Anionen A bis J (die Symbole A,B,...,J stehen für Konzentrationen; alle RG-Konstanten k_{TOPOM} , der Kürze wegen k geschrieben, wurden als identisch angenommen).

$$\frac{dA}{dt} = -2kA + kB + kJ$$

$$\frac{dB}{dt} = + kA - 2kB + kC$$

$$\frac{dC}{dt} = + kB - 2kC + kD$$

$$\frac{dD}{dt} = + kC - 2kD + kE$$

$$\frac{dE}{dt} = + kD - 2kE + kF$$

$$\frac{dF}{dt} = + kE - 2kF + kG$$

$$\frac{dG}{dt} = + kF - 2kG + kH$$

$$\frac{dH}{dt} = + kG - 2kH + kJ$$

$$\frac{dJ}{dt} = + kA + kH - 2kJ$$

Die Matrix-Schreibweise dieser Differentialgleichungen lautet:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ J \end{bmatrix} = k \cdot \begin{bmatrix} -2 & 1 & & & & & & & 1 \\ 1 & -2 & 1 & & & & & & \\ & 1 & -2 & 1 & & & & & \\ & & 1 & -2 & 1 & & & & \\ & & & 1 & -2 & 1 & & & \\ & & & & 1 & -2 & 1 & & \\ & & & & & 1 & -2 & 1 & \\ & & & & & & 1 & -2 & 1 \\ 1 & & & & & & & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ J \end{bmatrix}$$

oder in allgemeiner Formulierung

$$\frac{d}{dt} \vec{Y} = k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (1)$$

$\vec{Y}$ ist ein zeitabhängiger Vektor im 9-dimensionalen Konzentrationsraum und $\mathbf{M}$ die obige Matrix.

Für die Lösung solcher Systeme linearer homogener Differentialgleichungen eignet sich folgender Ansatz⁴³⁻⁴⁵

$$\vec{Y} = \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \quad (2)$$

$\vec{Y}$ wird also in einen zeitunabhängigen Vektor $\vec{X}$ und ein zeitabhängiges Glied $e^{\lambda t}$ separiert; λ ist ein Parameter.

Die Ableitung von (2) nach der Zeit t lautet:

$$\frac{d}{dt} \vec{Y} = \vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} \quad (3)$$

Gleichsetzen von (1) und (3) ergibt

$$\vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} = k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (4)$$

Durch Einsetzen von (2) in (4) erhält man

$$\begin{aligned} \vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \\ \text{bzw. } \vec{X} \cdot \lambda &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X} \end{aligned} \quad (5)$$

und durch Umformen von (5)

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{M} - \lambda \mathbf{E}) \vec{X} = 0 \quad (6)$$

Somit hat man die Differentialgleichungen (1) in ein System von linearen, homogenen Gleichungen (6) überführt. ($\mathbf{E}$ ist die Einheitsmatrix).

Für Säkulargleichungen dieser Art erhält man nicht-triviale Lösungen für die Komponenten des Vektors $\vec{X}$ nur dann, wenn die Determinante verschwindet, also

$$|\mathbf{M} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (7)$$

wird. ($\mathbf{k}$ als ein allen Gliedern der Matrix gemeinsamer Faktor wurde weggelassen.)

Die Auflösung⁴⁶ der Säkulardeterminante (7) lieferte zunächst die 9 Eigenwerte λ_k (k von 1 bis 9):

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0; \quad \lambda_2 = \lambda_3 = -3; \quad \lambda_4 = \lambda_5 = -2 + 2 \cos \frac{2\pi}{9}; \\ \lambda_6 &= \lambda_7 = -2 + 2 \cos \frac{4\pi}{9}; \\ \lambda_8 &= \lambda_9 = -2 + 2 \cos \frac{8\pi}{9}. \end{aligned}$$

Einsetzen dieser Eigenwerte λ_k in die Säkulargleichungen (6) führt zu den Eigenvektoren $\vec{X}_k$, die sich bis auf einen Faktor C_k (Integrationskonstante) angeben lassen. Sind diese Integrationskonstanten aus den Anfangs- und Endbedingungen ebenfalls bestimmt, ist das formalkinetische Problem, die Ermittlung der zeitlichen Kon-

zentrationsabhängigkeit für die Anionen A bis J, gelöst.

Für das zu Beginn der Topomerisierung ausschließlich vorhandene Anion A erhält man aus den jeweils ersten Komponenten der neun Eigenvektoren:

$$\begin{aligned}
 A = & \frac{A_0}{9} - \frac{2A_0}{9} \cdot e^{-3kt} \\
 & + \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{2\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + (2 \cos \frac{2\pi}{9})^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_4 kt} \\
 & + \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{4\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + (2 \cos \frac{4\pi}{9})^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_6 kt} \quad (8) \\
 & + \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{8\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + (2 \cos \frac{8\pi}{9})^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_8 kt}
 \end{aligned}$$

Für das experimentell meßbare Verhältnis Dublett : Triplet + Dublett - der Bezug der Dublett-Konzentration auf die Gesamtkonzentration kommt einem internen Standard gleich - findet man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\text{Dublett}}{\text{Dublett} + \text{Triplet}} & \hat{=} \frac{A + H}{A_0 - J} = \\
 = & \left[\frac{2}{9} + \frac{1}{9} \cdot e^{\lambda_2 kt} + \frac{(2 \cos \frac{2\pi}{9})^2}{9} \cdot e^{\lambda_4 kt} + \frac{(2 \cos \frac{4\pi}{9})^2}{9} \cdot e^{\lambda_6 kt} + \frac{(2 \cos \frac{8\pi}{9})^2}{9} \cdot e^{\lambda_8 kt} \right] \cdot \\
 & \cdot \frac{1}{\frac{8}{9} + \frac{1}{9} (-e^{\lambda_2 kt} + 2 \cos \frac{2\pi}{9} \cdot e^{\lambda_4 kt} + 2 \cos \frac{4\pi}{9} \cdot e^{\lambda_6 kt} + 2 \cos \frac{8\pi}{9} \cdot e^{\lambda_8 kt})}
 \end{aligned}$$

(Gleichung 9)

Damit stellt Gleichung (9) diejenige Lösung dar, die es gestattet, aus der experimentell meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit der Deuterium-Äquilibrierung die RG-Konstante k_{TOPOM} zu ermitteln.

Die zeitliche Veränderung des Dublett : Triplet+Dublett-Verhältnisses wurde mit Hilfe des Kalium-mono-deuterium-cis,cis, -cis,trans-[9]Annulenaniums NMR-spektroskopisch verfolgt. Abb. 9 zeigt die Meßpunkte, sowie die mit Hilfe von (9) berechneten Kurven, die den Meßpunkten jeweils durch Einsetzen des geeigneten k_{TOPOM} am besten entsprechen.

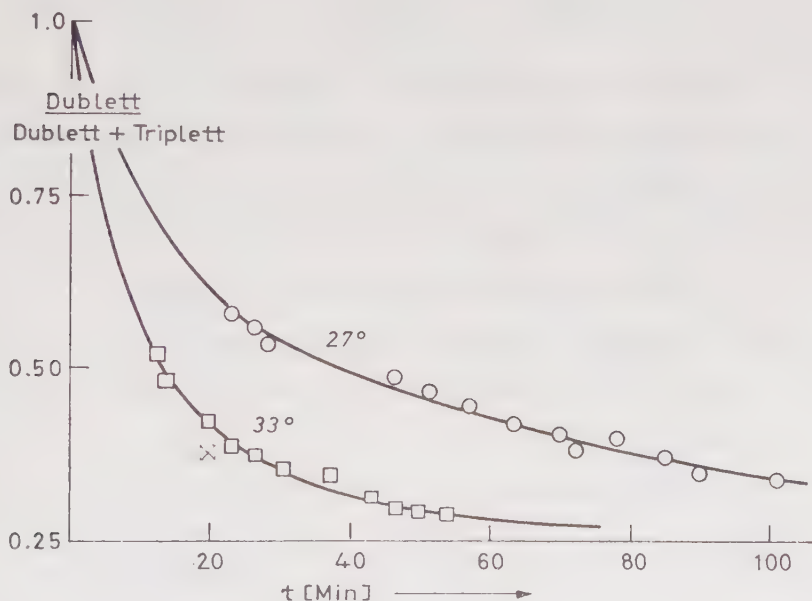


Abb. 9 Die zeitliche Abhängigkeit des Dublett : Triplet+Dublett-Verhältnisses bei der Äquilibrierung des mono-D-cis,cis, -cis,trans-[9]Annulenaniums (7) in THF. Meßpunkte: o (27°C), □ (33°C). Berechneter Verlauf: ausgezogene Linie.

⊗: Ein mit $k = 1.8 \cdot 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$ berechneter Wert, der zur Abschätzung des Fehlers von k_{TOPOM} benutzt wurde.

Die so gefundenen RG-Konstanten k_{TOPOM} und die aus diesen Werten berechneten Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$ sind im folgenden zusammengefaßt

$T [^\circ\text{C}]$	Solvens	$k_{\text{TOPOM}} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\Delta G^\ddagger \text{ [kcal/mol]}$
27 ± 1	THF	$4.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$	22.1 ± 0.1
33 ± 1	THF	$1.4 \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$	21.9 ± 0.1

Die Fehlergrenze bei der Temperaturbestimmung ist auf die Temperaturschwankungen im NMR-Gerät zurückzuführen. Die Fehlergrenzen für die k_{TOPOM} -Werte ergaben sich durch Einsetzen der entsprechend modifizierten k_{TOPOM} -Werte in die Gl.(9), s.Abb. 9.

2. Die Linienformanalyse des Hochtemperaturspektrums

Auch mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie⁴⁷ ist es möglich, Reaktionen vom Typ der Topomerisierung zu beobachten und quantitativ auszuwerten.

Den einfachsten Fall stellt ein Austauschprozeß zwischen zwei Kernen, die weder miteinander noch mit einem dritten Kern koppeln, dar. Ist dieser Prozeß schnell in Bezug auf die NMR-Zeitskala, so kommt es zu einer Verbreiterung und schließlich zu einer Vereinigung (Koaleszenz) der ursprünglich getrennten Signale für die beiden Kerne⁴⁸.

Die Ursache der Topomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7) ist ein wesentlich komplizierterer Austausch von 9 Kernen untereinander. Die Linienbreite ist bei 35°C sehr gering, d.h. bei Raumtemperatur tauschen die einzelnen Topomeren bezogen auf die NMR-Zeitskala sehr langsam aus. Erhitzt man jedoch eine Lösung

des kristallinen Kaliumsalzes von 7 in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Diglykoldimethyläther (Diglyme), so läßt sich im Bereich von 85° bis 150°C eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Spektrums beobachten. Abb. 10 zeigt das Spektrum des trans-Anions 7 in DMSO bei verschiedenen Temperaturen.

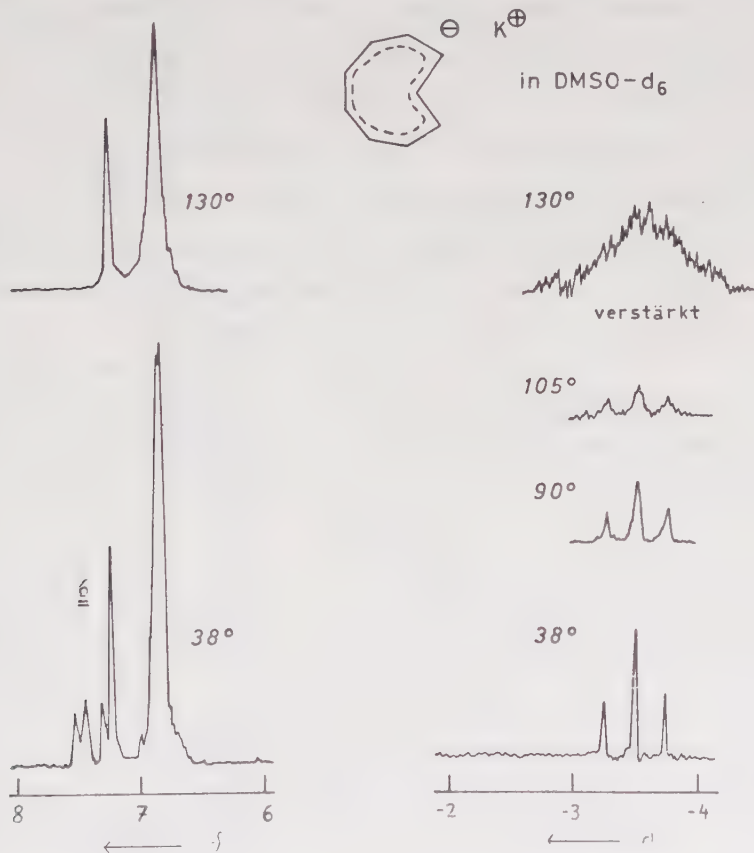


Abb. 10 Kernresonanzspektrum des Kaliumsalzes von 7 in DMSO bei 90°, 105° und 130°C, sowie nach dem Abkühlen auf 38°C

Im 130⁰-Spektrum erkennt man das Verschmieren des Doppeldubletts bei $\delta = 7.3$ ppm sowie das Kollabieren des Triplets bei $\delta = -3.5$ ppm. Bei 150⁰C sind diese Signale weiter verbreitert. Oberhalb von 150⁰C gelingt es nicht mehr, das trans-Anion 7 zu spektroskopieren, da die Isomerisierung in das all-cis-Anion 6 und irreversible Veränderungen zu erfolgreichen Konkurrenzreaktionen werden. Dies bedeutet, daß die Koaleszenz aller Linien nicht beobachtet werden kann. Damit kann die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums die Topomerisierung nicht beweisen!

Beim Abkühlen der Probe von 130⁰ auf 38⁰C tritt wieder das ursprüngliche Spektrum des trans-Anions 7 auf, s. Abb. 10. Daneben beobachtet man die all-cis-Verbindung 6, wobei das Ausmaß der Bildung von 6 von der Erwärmungsdauer abhängt.

Um die kinetischen Daten dieses reversiblen, temperaturabhängigen Prozesses quantitativ erfassen zu können, führten wir eine Linienformanalyse durch. Da dies für das gesamte Spektrum aller neun Protonen, die miteinander koppeln, nicht möglich ist, berechneten wir die Linienform des zum Triplett aufgespaltenen inneren Protons in Abhängigkeit von der Austauschgeschwindigkeit mit den beiden benachbarten Eckprotonen. Diese drei Protonen bilden untereinander ein Spektrum erster Ordnung ($J = 15$ Hz, $\Delta\nu = 600$ Hz) aus. Unter Berücksichtigung dieser Näherung lassen sich mit dem Computerprogramm "DNMR II"⁵⁰ die theoretischen Linienformen für das Triplett bei $\delta = -3.5$ ppm in Abhängigkeit von der RG-Konstanten k_{TOPOM} berechnen.

Wie sich das experimentell gefundene Triplettssignal des Kaliumsalzes von 7 in DMSO in Abhängigkeit von der Temperatur verändert, ist in Abb. 11 wiedergegeben. Darunter sind die berechneten Sig-

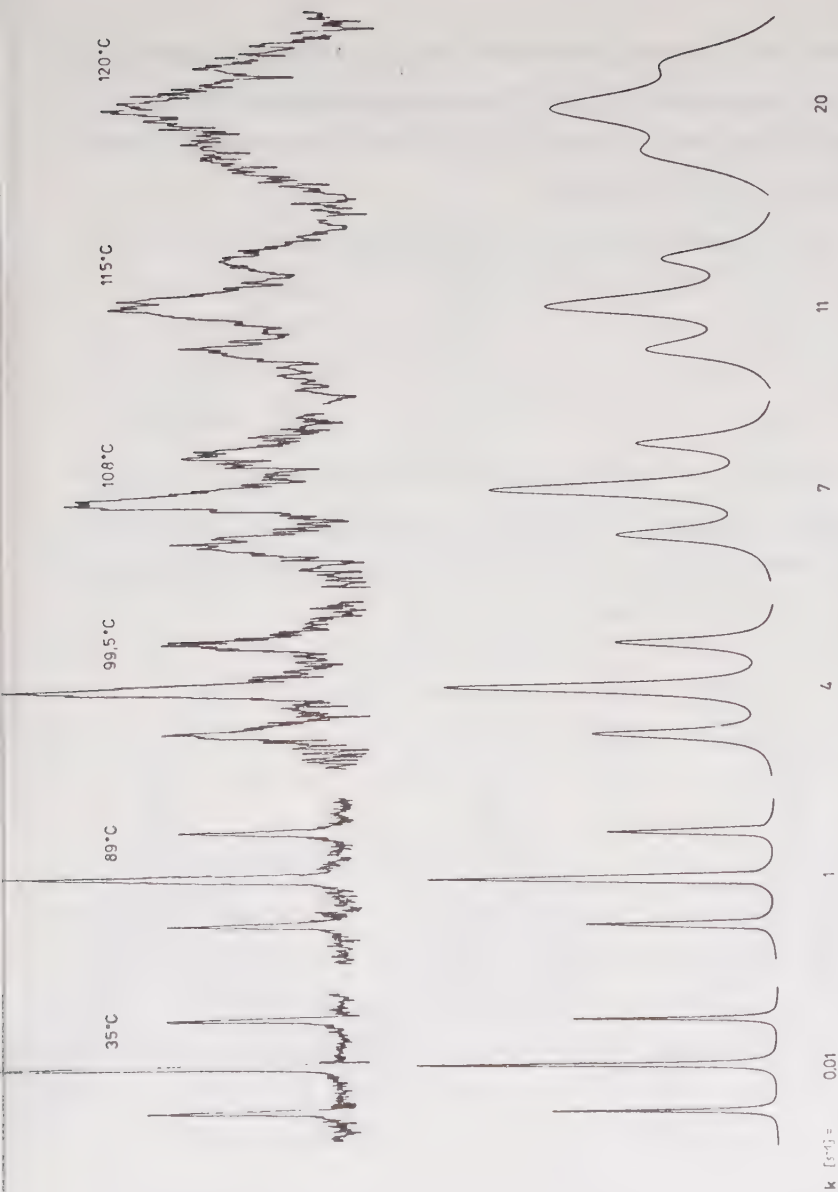


Abb. 11 Das NMR-Triplett-Signal bei $\delta = -3.5$ ppm des Kaliumsalzes von $\underline{I}$ in DMSO bei verschiedenen Temperaturen, sowie die berechneten Spektren mit den entsprechenden RG-Konstanten k_{TOPOM} der Topomerisierung

nale sowie die diesen Linienformen entsprechenden RG-Konstanten k_{TOPOM} des Einzelschritts der Topomerisierung angegeben. Aus den so ermittelten k -Werten ließen sich folgende Freie Aktivierungsenthalpien bestimmen:

$T [^{\circ}\text{C}]$	Solvens	$k_{\text{TOPOM}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^{\ddagger} [\text{kcal/mol}]$
89	DMSO	1 ± 0.8	21.5 ± 0.6
99.5	"	4 ± 1	21.0 ± 0.2
108	"	7 ± 1	21.0 ± 0.1
115	"	11 ± 1	21.1 ± 0.1
120	"	20 ± 1	20.9 ± 0.05

Die Abschätzung der Fehlergrenze bei der Zuordnung der k_{TOPOM} -Werte läßt sich aus Abb. 12 erkennen. Der Fehler bei der Temperaturbestimmung lag bei $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Dies entspricht den Temperaturschwankungen im Spektrometer.

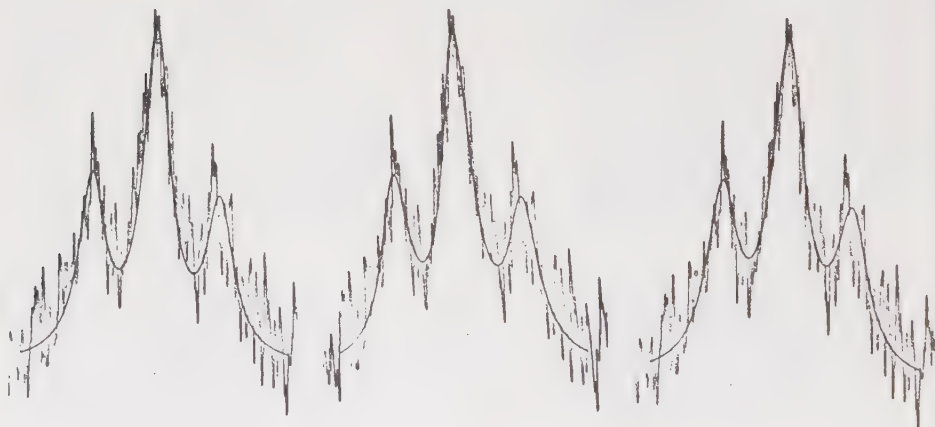


Abb. 12 Abschätzung der Fehlergrenze bei der Zuordnung der k_{TOPOM} -Werte für die Linienformanalyse des Signals bei 115°C : Berechnete Kurven: links mit: $k = 10$, Mitte: $k = 11$ und rechts: $k = 12 [\text{s}^{-1}]$

In Diglyme beobachtete man eine ähnliche, reversible Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 7. Gleiche k_{TOPOM} -Werte liegen in diesem Lösungsmittel jedoch $18 \pm 2^\circ\text{C}$ höher als in DMSO.

$T[^\circ\text{C}]$	Solvens	$k_{\text{TOPOM}} \quad [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger \quad [\text{kcal/mol}]$
114	Diglyme	3 ± 0.8	22.2 ± 0.4
121	"	5 ± 1	22.2 ± 0.2
128	"	7 ± 1	22.1 ± 0.1
135.5	"	11 ± 1	22.4 ± 0.1
139	"	20 ± 1	22.1 ± 0.05

Die Bestimmung der Fehlergrenzen erfolgte wie bei den DMSO-Werten angegeben; der Fehler für T war wieder $\pm 1^\circ\text{C}$.

Obwohl, wie erwähnt, bei diesem Experiment nur die Koaleszenz aller Linien die Topomerisierung bewiesen hätte, zeigt die Ähnlichkeit der $\Delta G^\ddagger$ -Werte mit den bei der Deuterium-Äquilibrierung gefundenen an, daß auch hier wohl derselbe Prozeß gemessen wurde.

3. Die Sättigungsübertragung

Eine weitere Möglichkeit, kinetische Daten von Systemen, in denen sich Moleküle schnell und reversibel ineinander umwandeln, zu erhalten, bietet die Sättigungsübertragung. Es handelt sich dabei um eine spezielle Anwendung der Doppelresonanz-Technik. Die Methode wurde von Forsén und Hoffman entwickelt⁵¹ und z.B. von Anet zur Messung der Inversionsschwelle des Cyclohexans verwendet⁵².

Das Prinzip dieser Methode ist, ein bestehendes Gleichgewicht zu stören; dann wird gemessen, wie schnell das System den neuen Gleichgewichtswert erreicht.

Die Störung besteht im Fall der Sättigungsübertragung im Einstrahlen eines Zusatzfeldes $\vec{H}_2$. Die Einstrahlfrequenz ist dabei identisch mit der Resonanzfrequenz eines Korns in einer Position A, der in den chemischen Austausch miteinbezogen ist. Dies führt dann zur Sättigung dieses Korns in Position A. Wenn nun dieser Korn infolge eines Austauschprozesses in eine andere, am Gleichgewicht beteiligte Position B überführt wird, wird sich auch die relative Spinpopulation in dieser Position B ändern, und zwar wird die Intensität des Signals nach dem Einschalten von $\vec{H}_2$ exponentiell abnehmen und schließlich einem Grenzwert zustreben, der von der Austauschgeschwindigkeit und der longitudinalen Relaxationszeit T_{1A} des Korns in A abhängt.

Diese Abnahme läßt sich in Abhängigkeit von der Zeit messen, vorausgesetzt, T_{1A} liegt in der gleichen Größenordnung wie die Aufenthaltssdauer τ in den einzelnen Positionen. Ist $T_{1A} \gg \tau$, erfolgt in Position B sofort volle Sättigung, ist $T_{1A} \ll \tau$, so wird keine Sättigung übertragen.

Der Temperaturbereich, in dem diese Methode anwendbar ist, ist deshalb verhältnismäßig klein. Er liegt jedoch vorteilhafterweise zwischen den Temperaturen, bei denen herkömmliche kinetische Messungen möglich sind und bei denen die dynamische NMR-Spektroskopie gute Ergebnisse liefert. Sie ergänzt diese beiden Methoden also ausgezeichnet.

Im Fall des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7) sollte nun auf die Frequenz der beiden Eckprotonen bei $\delta = 7.3$ ppm eingestrahlt und die Intensitätsänderung des Triplettts bei $\delta = -3.5$ ppm untersucht werden. Da somit die Sättigungsübertragung auf ein Spinsystem angewendet wird, in dem Kopplungen auftreten, so müssen zwei

weitere Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Es darf sich nur um Kopplungen erster Ordnung handeln. Dies ist beim trans-Anion 7 der Fall.
2. Da die Abnahme der Signalintensität meßtechnisch durch die Veränderung der Signalthöhe verfolgt wird, muß gewährleistet sein, daß die Höhe des Triplettsignals linear mit der Intensität des Signals abnimmt. Dazu mußte vermieden werden, daß das Einstrahlen des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$ ein spin-tickling oder partielles Entkoppeln bewirkt, wodurch eine Verbreiterung des Signals und damit eine Verminderung der Höhe ohne entsprechende Intensitätsveränderung hervorgerufen würde. Das heißt, daß die Amplitude von $\vec{H}_2$ so eingestellt werden mußte, daß zwar schon völlige Sättigung der bestrahlten Kerne H^2 und H^9 erreicht ist, aber noch kein spin-tickling an dem beobachteten Signal für H^1 auftritt⁵³.

Durch Vergleich der Intensität des Signals mit der Linienform bei zunehmender Amplitude des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$ unter Bedingungen des chemischen Austauschs konnte gezeigt werden, daß auch diese Voraussetzung beim trans-Anion 7 erfüllt ist. Es existiert nämlich ein Bereich, in dem trotz zunehmender Amplitude von $\vec{H}_2$ die Intensität des Signals von H^1 konstant bleibt. Das bedeutet, die Kerne H^2 und H^9 sind gesättigt und gleichzeitig ist die Linienform des Triplettsignals noch völlig ungestört.

Wurde nun die so bestimmte Amplitude von $\vec{H}_2$ bei 61° bzw. 62°C auf die Signale der Eckprotonen H^2 und H^9 eingestrahlt⁵⁴, so nahm die Intensität des Triplets durch die Sättigungsübertragung auf H^1 exponentiell ab, s. Abb. 13. Nach Ausschalten des Feldes $\vec{H}_2$ erreichte das Signal nach einiger Zeit wieder die ursprüngliche Intensität.

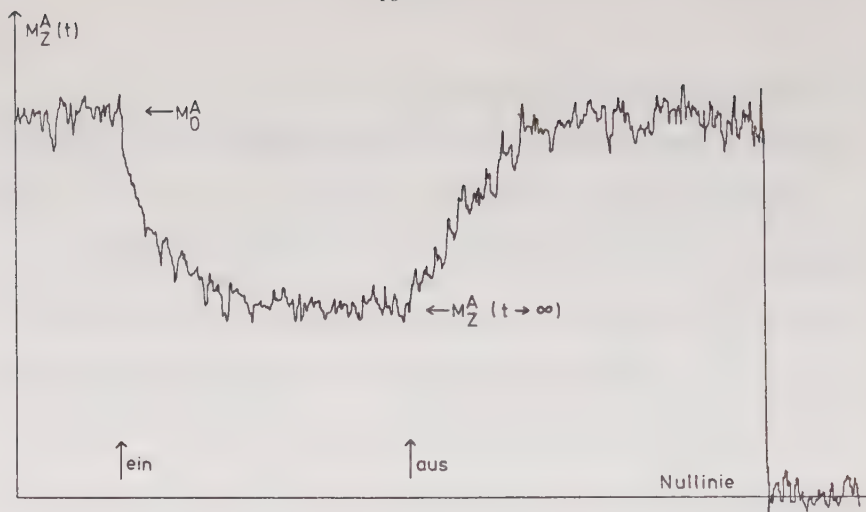


Abb. 13 Veränderung der Intensität des Signals bei $\delta = -3.5$ ppm des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (7) in DMSO bei 61°C nach Ein- bzw. Ausschalten des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$

Die zur Berechnung der RG-Konstanten k_{TOPOM} nötigen Gleichungen seien kurz abgeleitet.

Die Lebensdauer eines Spinzustands τ_{1A} in der Position A hängt von der longitudinalen Relaxationszeit des Kerns T_{1A} und der Lebensdauer des Kerns in A, $\tau_{A\text{eff}}$ ab:

$$\frac{1}{\tau_{1A}} = \frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{\tau_{A\text{eff}}} \quad (10)$$

Im Fall des trans-Anions $\underline{7}$ ist die Lebensdauer eines Kerns in A (zwei identische Positionen H^2 und H^9) zwar doppelt so groß wie in B (nur eine Position H^1), da aber von H^2 und H^9 auch Kerne auf die Positionen H^3 und H^8 gelangen, ist die effektive Lebensdauer in A

$$\tau_{A_{\text{eff}}} = \frac{\tau_A}{2} = \tau_B$$

Außerdem gilt:

$$\tau_{A_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{\text{TOPOM}}} \quad (11)$$

Die Abnahme der Magnetisierung in Position A, $M_Z^A(t)$, nach dem Einschalten des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$ bei $t = 0$, ist gegeben durch⁵¹:

$$M_Z^A(t) = M_0^A \cdot \left[\frac{\tau_{1A}}{\tau_{A_{\text{eff}}}} e^{(-t/\tau_{1A})} + \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \right] \quad (12)$$

Für $t \rightarrow \infty$ gilt dann:

$$M_Z^A(t \rightarrow \infty) = M_0^A \cdot \left(\frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \right) \quad (13)$$

wobei M_0^A und $M_Z^A(t \rightarrow \infty)$ aus Abb. 13 entnommen werden konnten.

Setzt man (13) in (12) ein, so erhält man:

$$M_Z^A(t) = M_0^A \cdot \frac{\tau_{1A}}{\tau_{A_{\text{eff}}}} \cdot e^{(-t/\tau_{1A})} + M_Z^A(t \rightarrow \infty) \quad (14)$$

$$\text{oder} \quad M_Z^A(t) - M_Z^A(t \rightarrow \infty) = M_0^A \cdot \frac{\tau_{1A}}{\tau_{A_{\text{eff}}}} \cdot e^{(-t/\tau_{1A})}$$

Logarithmieren ergibt:

$$\lg [M_Z^A(t) - M_Z^A(t \rightarrow \infty)] = \lg (M_0^A \cdot \frac{\tau_{1A}}{\tau_{A\text{eff}}}) - \frac{1}{\tau_{1A} \cdot 2.3} \cdot t \quad (15)$$

Trug man den Ausdruck auf der linken Seite gegen t auf, s. Abb. 14, so erhielt man eine Gerade, aus deren Steigung sich τ_{1A} ermitteln ließ.

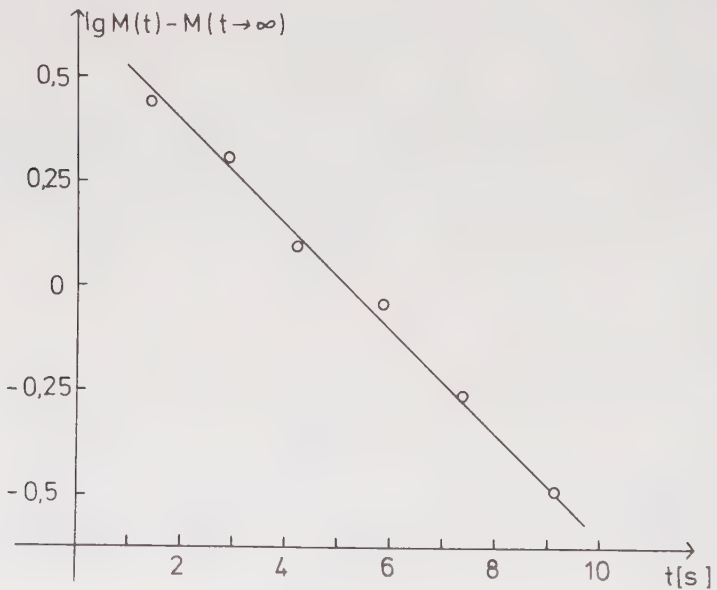


Abb. 14 Logarithmische Auftragung der Abnahme der Intensität des Triplettsignals von 7 nach Einschalten des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$ bei 61°C

Einsetzen von τ_{1A} in Gleichung (13) lieferte T_{1A} . T_{1A} und Gleichung (10) führten zu $\tau_{A\text{eff}}$, aus dem mit Gl. (11) k_{TOPOM} berechnet werden konnte.

Folgende Werte wurden gefunden (Solvens:DMSO):

T [°C]	T _{1A} [s ⁻¹]	τ _{A_{eff}} [s]	k _{TOPOM} [s ⁻¹]	ΔG [‡] [kcal/mol]
61	11.5	8.8	1.1 · 10 ⁻¹	21.2
62	6.5	6.0	1.7 · 10 ⁻¹	21.0

Es sei noch darauf hingewiesen, daß im allgemeinen Fall auch aus dem Anstieg der Intensität nach Abschalten des Zusatzfeldes $\vec{H}_2$ die RG-Konstante eines Austauschprozesses berechnet werden kann. Dies ist aber im speziellen Fall des trans-Anions 7 nicht möglich, weil die Wiederherstellung der Magnetisierung in B zusätzlich durch diejenigen nicht gesättigten Kerne beschleunigt wird, die infolge des chemischen Austauschs von den Ringpositionen H³-H⁸ in die Position H¹, d.h. B, gelangen.

4. Ermittlung der Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, E_A und log A

Mit den drei Methoden - Kinetik der D-Äquilibrierung, Linienformanalyse und Sättigungsübertragung - ließ sich durch Messungen zwischen 27⁰ und 139⁰C die Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten k_{TOPOM} bestimmen. Somit konnte man aus der Eyring-Gleichung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ ermitteln.

Durch Auftragung von $\log \frac{k_{TOPOM}}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ erhielt man die in Abb. 15 eingezeichneten Punkte, durch die sich zwanglos zwei verschiedene Geraden legen ließen. Auf Gerade 1 liegen alle Werte, die aus Messungen in THF oder Diglyme resultierten, während Gerade 2 diejenigen Punkte verbindet, die durch Messungen in DMSO erhalten wurden.

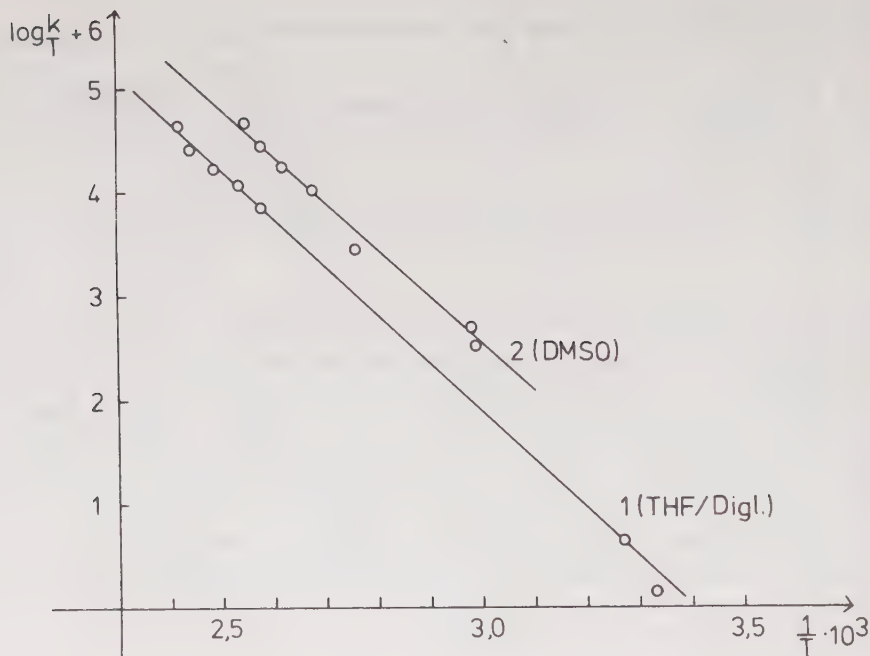


Abb. 15 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten k_{TOPOM} ; Gerade 1: Werte in THF/Diglyme, Gerade 2: Werte in DMSO

Aus den Steigungen der beiden Geraden ließen sich die $\Delta H^\ddagger$ -Werte berechnen. Dabei ergaben die visuell zugeordneten Geraden:

$$\Delta H^\ddagger_{\text{THF/Digl.}} = 21.4 \pm 1.0 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H^\ddagger_{\text{DMSO}} = 20.8 \pm 1.4 \quad [\text{kcal/mol}]$$

Aus der Steigung der berechneten Regressionsgeraden⁵⁵ resultierten folgende Werte:

$$\Delta H^\ddagger_{\text{THF/Digl.}} = \Delta H^\ddagger_{\text{DMSO}} = 21.3 \quad [\text{kcal/mol}]$$

Die Korrelationskoeffizienten für die beiden Sätze von Wertepaaren ($\log \frac{k}{T}$ und $\frac{1}{T}$) sind⁵⁶:

$$r_{\text{THF/Digl.}} = - 0.97$$

$$r_{\text{DMSO}} = - 0.91$$

(Ein r-Wert von - 1.0 würde bedeuten, daß alle Wertepaare die Regressionsgerade exakt erfüllen würden.)

Mit Hilfe des ebenfalls berechneten "Student's t"-Faktor läßt sich angeben, daß die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Korrelation der Wertepaare für Gerade 1 bei 1:1000, für Gerade 2 bei 1:100 liegt.

Für die Aktivierungsentropien ergab sich aus den obigen Werten:

$$\Delta S_{\text{THF/Digl.}}^{\ddagger} = - 1.6 \pm 2.2 \quad [\text{Clausius}]$$

$$\Delta S_{\text{DMSO}}^{\ddagger} = - 0.3 \pm 3.5 \quad [\text{Clausius}]$$

Die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor nach Arrhenius wurden wieder graphisch bestimmt:

$$E_{\text{A THF/Digl.}} = 22.4 \pm 1.0 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$E_{\text{A DMSO}} = 22.0 \pm 1.5 \quad [\text{kcal/mol}]$$

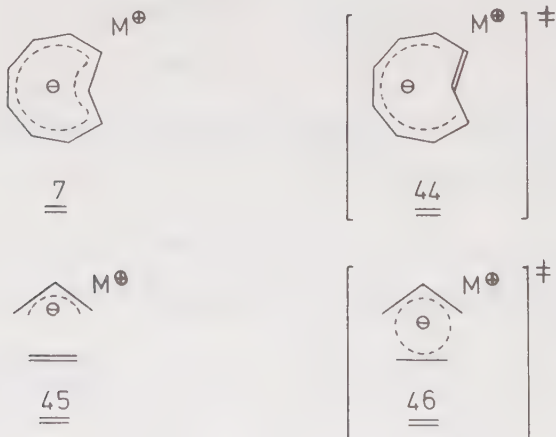
$$\log A_{\text{THF/Digl.}} = 13.0 \pm 0.5 \quad \log A_{\text{DMSO}} = 13.2 \pm 0.7$$

Lösungsmiteleinfluß:

Ein Vergleich der in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen RG-Konstanten der Topomerisierung zeigt, daß k_{TOPOM} bei gleicher Temperatur in DMSO ungefähr um den Faktor 4 größer ist als in Diglyme oder THF. Die $\Delta G^{\ddagger}$ -Werte unterscheiden sich damit um etwa 1 kcal/mol.

Dabei zeigt vor allem die Linienformanalyse, die einen direkten Vergleich ermöglicht, daß dieser Effekt eindeutig außerhalb der Fehlergrenze liegt. Bei den graphisch ermittelten $\Delta H^\ddagger$ -Werten kann man diesen Unterschied jedoch nicht mehr feststellen, denn hier liegt die Fehlergrenze mit ± 1.0 bzw. ± 1.4 kcal/mol deutlich über der experimentell gemessenen Differenz von 1 kcal/mol.

Die Ursache dieses Geschwindigkeitsunterschieds kann auf die Möglichkeit der Solvation von "polarisierbaren Anionen" ⁵⁷ in DMSO zurückgeführt werden, wobei die Spezies mit der lokalisierten Ladung besser solvatisiert werden sollte. Dies führt bei der Topomerisierung des trans-Anions 7 durch die Stabilisierung des Übergangszustands 44 in DMSO zu einer Reaktionsbeschleunigung.

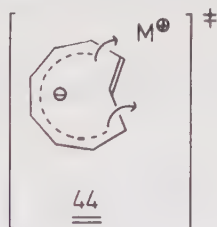


Dem entsprechen auch Beobachtungen von D. Martens bei der Cycloaddition von Allylanionen mit Olefinen²⁰. Die Reaktion läuft in Äther innerhalb von 5 min zu 90 Proz. ab, während in DMSO unter gleichen Bedingungen nach 200 min lediglich 5.5 Proz. Addukt entstanden ist.

Wiederum stabilisiert also DMSO das System mit der lokalisierten Ladung, in diesem Fall die Ausgangsprodukte 45, im Vergleich zum Übergangszustand 46.

5. Alternativ-Mechanismen der Topomerisierung des cis,cis,cis,-trans-[9]Annulenans (7)

Der von uns angenommene Mechanismus der Topomerisierung, die Drehung einer trans-Bindung um die benachbarten Einfachbindungen mit dem Übergangszustand 44, läßt sich anhand eines Modells gut nachvollziehen. Die Drehung erzeugt keine großen zusätzlichen Spannungen in dem schon gespannten Neunring.



Der Mechanismus ist plausibel, zumal auch die Topomerisierung anderer Annulene analog formuliert wird. Er ist jedoch nicht bewiesen. Der Vollständigkeit halber sei deshalb eine Alternative dazu aufgezeigt.

Reversible Valenzisomerisierungen des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenans (7) können ebenfalls die Wanderung der trans-Bindung bzw. einer markierten Position im Molekül bewirken.

Formal kann man aus dem trans-Anion 7 sechs verschiedene Untereinheiten "herausschneiden", die alle einen elektrocyclischen Ringschluß eingehen können. Diese "Molekülteile" sind in Tab. 1, Spalte 1 angeführt. cis- bzw. trans-Bindungen oder -Verknüpfungen sind

dabei zunächst noch nicht berücksichtigt.

In Spalte 2 steht der für die entsprechende "Untereinheit" durch die Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁹ vorhergesagte Drehsinn für die thermisch bevorzugte Reaktion, und in der dritten Spalte ist das Bicyclononatrienylanion-Reaktionsprodukt angegeben.

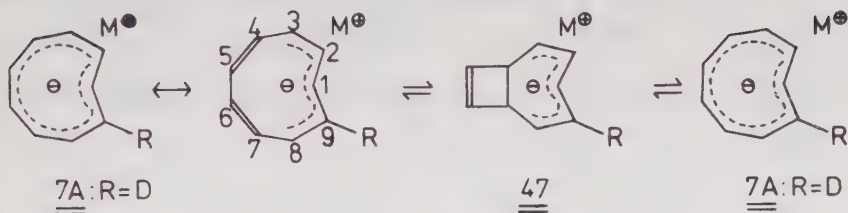
1	2	3
Allylanion		
Octatetraen	konrot.	Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylanion
Butadien		
Heptatrienylanion	konrot.	Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-ylanion
Pentadienylanion		
Hexatrien	disrot.	Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien-9-ylanion

Tab. 1 Formale "Moleküluntereinheiten" des trans-[9]Annulenaniums 7; der nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch bevorzugte Drehsinn bei deren Ringschluß; die als mögliche Zwischenstufen bei der Topomerisierung entstehenden Valenzisomeren von 7

Im folgenden soll untersucht werden, welche Valenzisomeren theoretisch auftreten können und inwieweit diese Spezies als chemisch sinnvolle Zwischenstufen in Frage kommen.

So kann man eine Reihe von bicyclischen Anionen von vornherein als mögliche Zwischenstufen ausschließen. Dabei handelt es sich um diejenigen Valenzisomeren, bei deren Entstehung das innere Kohlenstoffatom C¹ des trans-Anions 7 nicht an der neuen σ -Bindung beteiligt ist. Als Beispiel dafür sei die Valenzisomerisierung der Butadien-einheit C⁴-C⁷ angeführt, die über ein Bicyclo[5.2.0] nona-2,5,8-trien-4-ylanion 47 zum Ausgangsprodukt zurückführt, ohne daß die tran

Bindung oder eine Markierung gewandert wäre.



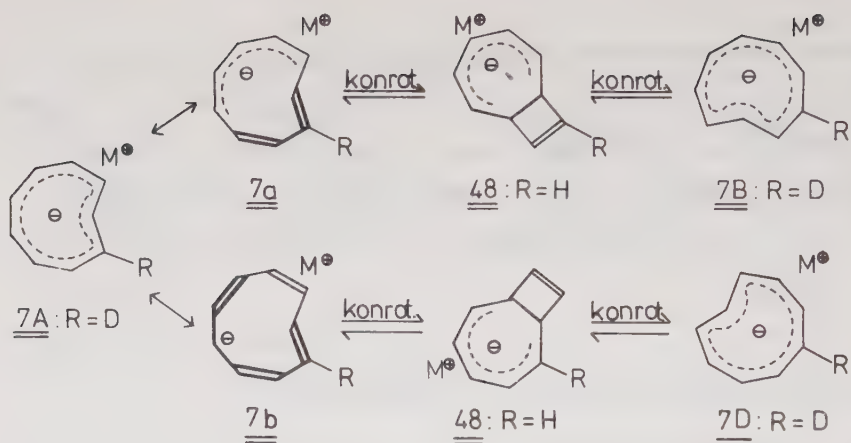
a) Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylanionen

Sowohl aus einem "Allylanion" - als auch aus einem "Octatetraen"-Fragment sollten durch die Valenzisomerisierung die Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylanionen entstehen.

Das Auftreten dieser Isomeren ist jedoch eindeutig auszuschließen, da die von uns durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, daß die Cyclopropylanionen weder im syn- noch im anti-Bicyclononatrienylanion (10 bzw. 11) den Ring öffnen. Dies ist im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß Cyclopropylanionen mit einem Wasserstoff an C¹ nicht zu Allylanionen isomerisieren.

b) Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-ylanionen

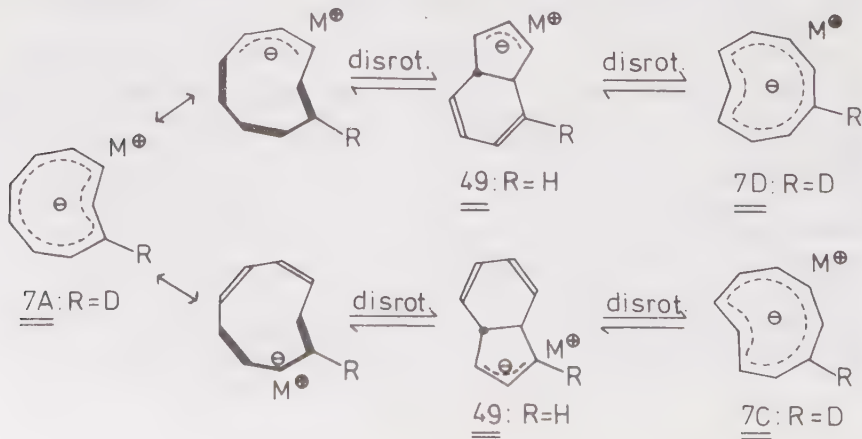
Diese Valenzisomeren können formal sowohl aus einer "Butadien"- als auch aus einer "Heptatrienylanion"-Untereinheit gebildet werden. Im folgenden sind unter Berücksichtigung der Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁹ die möglichen Reaktionsweisen dieser Fragmente dargestellt. Die Entstehung des Bicyclononatrienylanions 48 könnte sowohl durch Ringschluß der Butadieneinheit in 7a als auch durch Valenzisomerisierung des Heptatrienylanionfragments in 7b erklärt werden (die reagierenden Molekülteile sind jeweils herausgehoben). Diese Reaktion würde eine Markierung bzw. die trans-Bindung um eine bzw.



drei Positionen im Ring verschieben. 48 bleibt somit als mögliche Zwischenstufe zu diskutieren.

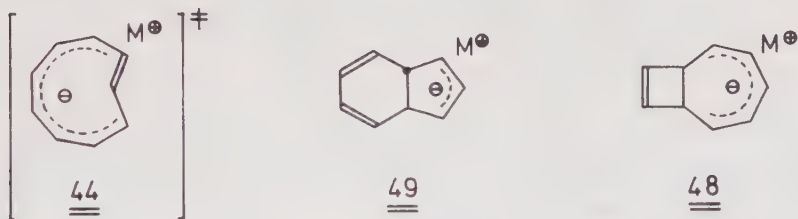
c) Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien-9-ylanionen

Die Valenzisomerisierung sowohl des "Pentadienylanion"- als auch des "Hexatrien"-Fragments sollte zu Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien-9-ylanionen führen. Wieder findet man unter Berücksichtigung der Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁹ nur ein Isomeres, das als Zwischenstufe für die Topomerisierung in Frage kommt: das trans-Dihydroindenylanion 49 (R = H).



Sollte die Topomerisierung über diese Zwischenstufen verlaufen, würde das eine Wanderung eines markierten Atoms um 2 bzw. 3 Positionen in einem Schritt bewirken.

Damit können das trans-Dihydroindenylanion 49 und das cis-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-ylanion (48) als mögliche Zwischenstufen eines reversiblen, electrocyclischen Ringschlusses auftreten.

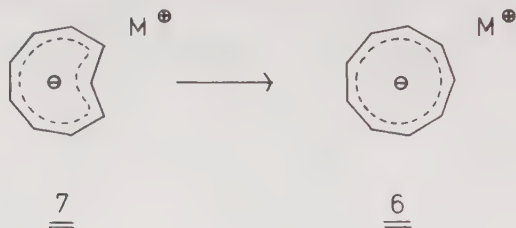


Der Übergangszustand 44 der Rotation, der uns am wahrscheinlichsten erscheint, sollte jedoch gegenüber den Isomeren 48 und 49 als Zwischenstufen bei der Topomerisierung erheblich begünstigt sein. So ist in 48 die Delokalisierung der negativen Ladung auf 5 C-Atome, in 49 gar auf nur 3 C-Atome eingeschränkt. Zudem muß beim Auftreten von 48 die Ringspannung eines Cyclobutenrings mit 26 kcal/mol aufgebracht werden, während im trans-Dihydroinden 49 die trans-Verknüpfung nicht spannungsfrei ist.

Eine detaillierte Analyse der Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums des trans-Anions 7 könnte letzte Aufschlüsse über den Mechanismus der Topomerisierung von 7 liefern.

B. Die Isomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anions (7)

Die Konfigurationsänderung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anions (7), d.h. die Umwandlung der trans- in eine cis-Verknüpfung, führt zum all-cis-Anion 6.



Diese Isomerisierung ist, etwa im Gegensatz zur konfigurativen Beweglichkeit beim [14]Annulen (s. S. 4), irreversibel. Da sich die Topomerisierung des trans-Anions 7 selbst bei 140°C ohne Schwierigkeiten messen läßt, muß die Isomerisierung eine wesentlich langsamere Reaktion sein. Dieser Unterschied zwischen schneller konformativer und langsamer konfigurativer Veränderung wird, wie erwähnt, auch beim [14]Annulen beobachtet (s. S. 4).

Die Herstellung der Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen von 7 in Lösung sowie der kristallinen Kalium-, Natrium-TMEDA- und Lithium-TMEDA-Salze von 7 machte es möglich, die Isomerisierung 7 $\rightarrow$ 6 unter den verschiedensten Bedingungen quantitativ zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Kinetiken, die im abgeschmolzenen Rohr NMR-spektroskopisch verfolgt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

In den Versuchen 1-3 wurden die aus der Darstellung von 7 erhaltenen Reaktionslösungen nach Abtrennung der Alkalimetalle untersucht. Die Versuche 4-7 geben die Ergebnisse der Isomerisierung von Lösungen kristalliner Salze des Anions 7 wieder.

	M [⊕]	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Halbwerts- zeit [h]	ΔG [‡] [kcal/mol]
1	Li [⊕]	THF (+LiOCH ₃)	60	580	29.6
2	Na [⊕]	THF (+NaOCH ₃)	60	1200	30.1
3	K [⊕]	THF (+KOCH ₃)	60	670	29.7
4	K [⊕]	DMSO-d ₆	100	72	31.6
5	Li [⊕] -TMEDA	DMSO-d ₆	100	200	32.6
6	Na [⊕] -TMEDA	DMSO-d ₆	100	335	33.0
7	K [⊕]	THF	100	4680	34.8

Tab. 2 Kinetiken der Isomerisierung 7 → 6

Die in Tab. 2 angegebenen Werte bestätigen den oben genannten qualitativen Befund: Die Isomerisierung weist einen wesentlich höheren ΔG[‡]-Wert auf als die Topomerisierung, wobei der Unterschied bis zu 13.7 kcal/mol ausmachen kann.

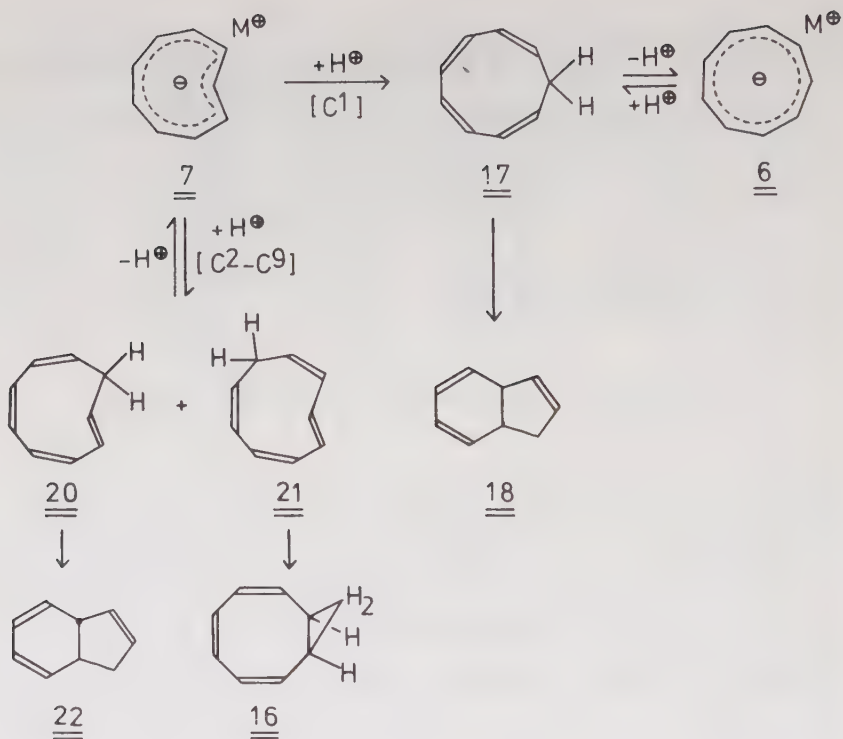
Aus Tab. 2 ersieht man auch, daß die gefundenen ΔG[‡]-Werte der Isomerisierung 7 → 6 über einen Bereich von 29.6 bis 34.8 kcal/mol streuen. Dies läßt darauf schließen, daß die Geschwindigkeit der Isomerisierung stark von katalytischen Einflüssen abhängt.

Wir untersuchten deshalb, welche Einflüsse in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen können.

1. Katalysierte Isomerisierungen

a) Protonenkatalyse

Als mögliche Katalysatoren für die Isomerisierung kommen schwache Säuren in Frage. Protonierung am inneren C-Atom führt dabei zum all-cis-Cyclonona-1,3,5,7-tetraen (17), dessen Deprotonierung das all-cis-Anion 6 ergibt, während die Protonierung an den übrigen Positionen C²-C⁹ die mono-trans-Cyclononatetraene 20 und 21 liefert²⁷, aus denen nach Deprotonierung wieder das trans-Anion 7 entsteht.



Das Experiment bestätigte diese Annahme. Löst man das kristalline Kalium-Salz des trans-Anions 7 in THF und gibt 0.1 Moläquiv. Methanol zu, findet man bei 62°C eine Halbwertszeit von 120 min; mit 0.3 Moläquiv. CH_3OH liegt die Halbwertszeit bei 30 min. Das entspricht einer Freien Aktivierungsenthalpie von 26.1 bzw. 25.0 kcal/mol, s. Tab. 3. Diese beiden Werte liegen deutlich niedriger als diejenigen vergleichbarer Kinetiken aus Tabelle 2, bei denen Methanol fehlte.

M [⊕]	Bedingungen	Lösungs- mittel	T [°C]	Halbwerts- zeit [min]	ΔG [‡] [kcal/mol]
1 K [⊕]	Salz + 0.1±0.02 Moläquiv. CH ₃ OH	THF	62	120	26.1
2 K [⊕]	Salz + 0.3±0.02 Moläquiv. CH ₃ OH	THF	62	30	25.0

Tab. 3 Protonen-katalysierte Isomerisierungen 7→6

Bei Versuch 1 wurden nach vollständiger Isomerisierung im NMR-Spektrum 9 Proz. Olefine beobachtet, bei Versuch 2 waren es 22 Prozent. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die intermediär auftretenden Cyclononatetraene 17, 20 und 21, insbesondere die mono-trans-Verbindungen 20 und 21 in einer Konkurrenzreaktion zur Deprotonierung die Dihydroindene 18 und 22 und das Bicyclononatrien 16 bilden können²⁷.

Auch DMSO ist genügend azid, um eine reversible Protonierung und somit eine katalysierte Isomerisierung verursachen zu können. So findet man bei dem in Tabelle 2 angegebenen Versuch 4 nach vollständiger Isomerisierung 41 ± 2 Proz. Deuterium, bez. auf ein D, im all-cis-Anion 6. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in der Abnahme des ΔG[‡]-wertes im Vergleich zu Versuch 7, der Isomerisierung in THF, wieder: ΔΔG[‡] = 3.2 kcal/mol.

b) Alkalimetall-Katalyse

Wird zu einer Lösung des K-Salzes von 7 in THF metallisches Kalium gegeben, bzw. das Kalium in der Reaktionslösung belassen, so findet man ebenfalls eine Beschleunigung der Isomerisierung. Der ΔG[‡]-Wert beträgt dann 26 kcal/mol, s. Tab. 4.

	M [⊕]	Bedingungen	Lösungs- mittel	T [°C]	Halbwerts- zeit	ΔG [‡] [kcal/mol]
1	K [⊕]	Reaktions- lösung + 10 Moläquiv. Kalium	THF	60	4 h	26
2	K [⊕]	Reaktions- lösung + 10 Moläquiv. Na/K-Legier. gerührt	THF	27	10 h	24
3	Cs [⊕]	Reaktions- lösung + 2 Moläquiv. Cäsium	THF	-10	160 min	20

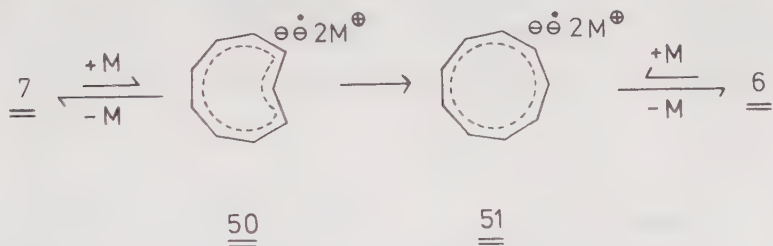
Tab. 4 Alkalimetall-katalysierte Isomerisierung 7 → 6

Lithium- und Natriummetall bewirken keine beobachtbare Reaktionsbeschleunigung.

Wird, wie in Versuch 2 beschrieben, eine flüssige Natrium/Kalium-Legierung als Katalysator verwendet und die Reaktionsmischung gerührt, dann beobachtet man einen nochmaligen deutlichen Anstieg der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Der ΔG[‡]-Wert nimmt um weitere 2 kcal/mol ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oberfläche der flüssigen Na/K-Legierung durch die Zerkleinerung beim Rühren im Vergleich zum festen Kalium wesentlich vergrößert wird. Das bedeutet aber auch, daß die für die Alkalimetall-Katalyse angegebenen ΔG[‡]-Werte größeren Schwankungen unterworfen sind, da sie von der aktiven Oberfläche des Metalls abhängig sind.

Am größten ist der katalytische Effekt, wenn metallisches Cäsium zu der Salzlösung von 7 gegeben wird: Der ΔG[‡]-Wert sinkt auf 20 kcal/mol.

Wir deuten diese Katalyse als einen reversiblen Elektronenübergang vom elektropositiven Metall K oder Cs in ein antibindendes Orbital des trans-Anions 7, wobei ein Radikaldianion 50 entsteht. Dessen Isomerisierung zum all-cis-Radikaldianion 51, aus dem dann das all-cis-Anion 6 entsteht, sollte wesentlich schneller ablaufen als die Isomerisierung von 7.



Die Alkalimetall- (oder Elektronen-)Katalyse läßt sich mit Hilfe eines einfachen HMO-Arguments verstehen. Nimmt man als Modell des Übergangszustands für die thermische Isomerisierung von 7 das Cyclononatetraenylanion mit lokalisierter Ladung an C¹ (52) an (auf diesen Übergangszustand wird auf S. 68 ausführlicher eingegangen), so erfordert der damit verbundene Verlust des aromatischen Charakters einen gewissen Energiebetrag ($\Delta G_1^\ddagger$ in Abb. 16).

Betrachtet man nun entsprechend 53 als Übergangszustand für die Isomerisierung der Radikaldianionen 50 $\rightarrow$ 51, so erkennt man, daß die nun aufzuwendende Energie $\Delta G_2^\ddagger$ kleiner als $\Delta G_1^\ddagger$ sein muß, da die Energie des Elektrons im antibindenden Orbital von 50 beim Übergang zu 53 deutlich erniedrigt wird, während die Situation in den restlichen Orbitalen gleich bleibt (s. Abb. 16).

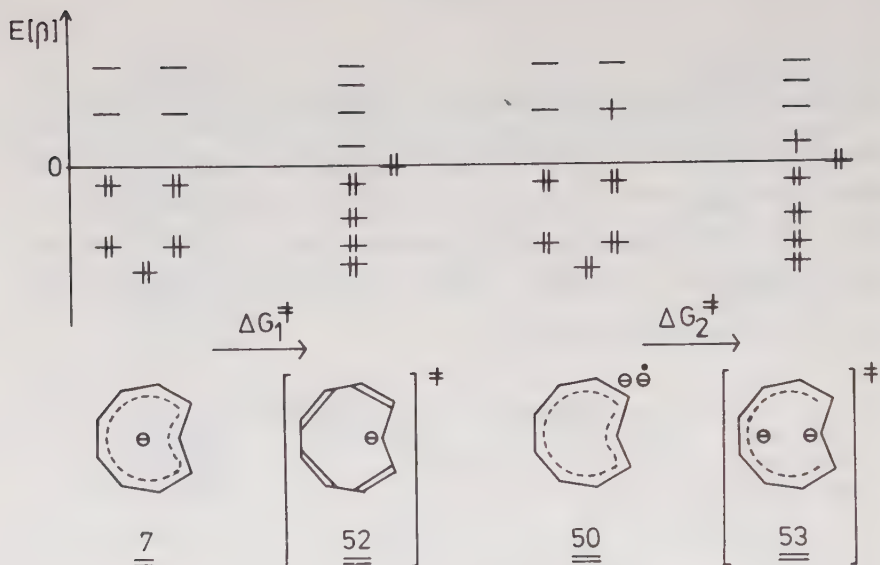


Abb. 16 MO-Schema für die Grund- und Übergangszustände der nicht-katalysierten und Alkalimetall-katalysierten Isomerisierung $\underline{7} \rightarrow \underline{6}$

Setzt man voraus, daß diese Modelle der Übergangszustände vernünftige Näherungen darstellen und berücksichtigt man noch den unterschiedlichen Betrag der β -Werte für aromatische Systeme (~ 16 kcal/mol) und Olefine ($\sim 6-7$ kcal/mol), so kommt man auf eine Differenz von $\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger = (-1 \cdot 16) - (-0.347 \cdot 6.5) = 13.7$ kcal/mol. Dieser Betrag stimmt überraschend gut mit der Differenz der Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta \Delta G^\ddagger$ aus Versuch 7 (Tab. 2, s. S. 59) und Versuch 3 (Tab. 4, Cs-Katalyse) überein, der 14.8 kcal/mol beträgt. Diese Übereinstimmung ist zufällig, da die Gleichgewichtslage zwischen $\underline{7}$ und $\underline{50}$, die unbekannt ist, nicht in die Berechnung miteinbezogen werden kann. Sie sollte sich außerdem ändern, wenn man die Aufspaltung der entarteten LUMOs in $\underline{50}$ (Jahn-Teller-Effekt) mitberücksichtigt. Doch dürfte das einfache HMO-Modell einen ersten Anhaltspunkt für die beobachteten Verhältnisse liefern.

Eine ähnliche "Elektronen"-Katalyse wurde übrigens jüngst bei der Isomerisierung von cis- in trans-Stilben beobachtet⁵⁸.

c) Weitere Möglichkeiten der Katalyse

Eine weitere Möglichkeit der Katalyse sollte in einer reversiblen Oxidation des trans-Anions 7 zum mono-trans-Cyclononatetraenyl-Radikal 35 liegen, wobei 35 als nicht-aromatische Verbindung schneller isomerisieren sollte als das trans-Anion 7. Versuche mit organischen Elektronenakzeptoren wie Perylen ergaben jedoch keine Reaktionsbeschleunigung.

2. Thermische Isomerisierung

Nachdem sich auch in Versuch 7, Tab. 2, katalytische Effekte nicht ausschließen ließen, ist der $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 34.8 kcal/mol nur als unterer Grenzwert für die Freie Aktivierungsenthalpie der thermischen Isomerisierung anzusehen⁵⁹.

Das heißt, daß die Isomerisierung 7 $\rightarrow$ 6 bei 100°C mindestens 10^8 mal langsamer ist als die Topomerisierung 7 $\rightarrow$ 7.

Die Tatsache, daß es nicht möglich war, Bedingungen zu finden, unter denen sich katalytische Effekte völlig ausschließen ließen, erklärt auch, warum verschiedene Gegenionen nicht zu unterschiedlichen Isomerisierungsgeschwindigkeiten führen: Die nahezu identischen Werte mit $\text{Li}^\oplus$, $\text{Na}^\oplus$ und $\text{K}^\oplus$ als Gegenionen (Versuch 1-3, Tab. 2) müssen wohl durch katalytische Effekte überdeckt werden. Bei relativ starker Lokalisierung der negativen Ladung im Übergangszustand der Isomerisierung hätte man eigentlich einen ausgeprägteren Einfluß des Gegenions erwartet.

3. Photochemische Isomerisierung

Die Bestrahlung einer Lösung des Kalium-Salzes von 7 im NMR-Rohr mit einer Niederdruck-Hg-Lampe (Hanau TNN 15/32) führte ebenfalls zu einem deutlichen Anstieg der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Bei 15°C wurde in THF (Durchlässigkeit bei 275 nm: 90% bei einer Schichtdicke = 1 cm) eine Halbwertszeit von 20 h gemessen. Das heißt, die Isomerisierung unter Bestrahlung ist bei 15°C 235mal schneller als die thermische Reaktion 7 in Tab. 2 (s. S.59) bei 100°C (!) ohne UV-Licht.

Bei Bestrahlung in Dimethoxyäthan (Durchlässigkeit bei 275 nm: 25% bei einer Schichtdicke = 0.5 cm) bei 15°C im NMR-Rohr fanden wir eine Halbwertszeit von 48 h. Das zeigt, daß die Durchlässigkeit des Lösungsmittels eine Rolle bei der photochemischen Isomerisierung spielt⁶⁰. Wurde nach einer Halbwertszeit die Bestrahlung unterbrochen, so kam die Isomerisierung zum Stillstand. Das beweist, daß die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Katalysatoren verursacht wird, die durch die UV-Bestrahlung entstehen.

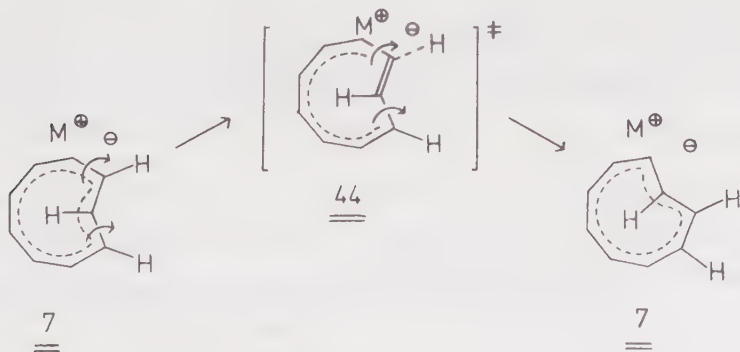
Es handelt sich hierbei unseres Wissens um die erste photochemische Stereoisomerisierung eines Carbanions. Auch bei aromatischen [4n + 2]Annulenen sind solche Prozesse nicht bekannt. Lediglich die olefinischen [10]Annulene zeigen eine photochemische Isomerisierung¹⁷. Bei anderen Olefinen sind Reaktionen dieses Typs häufig beschrieben⁶¹.

C. Zur Topomerisierung, Isomerisierung und Stabilität des
cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7)

Weshalb benötigt die Topomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7), die als entartete Umlagerung zum thermodynamisch instabileren 7 zurückführt, eine um mindestens 12 kcal/mol geringere Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ als die Isomerisierung von 7 zum stabileren all-cis-[9]Annulenanion (6) ?

Wiederum führt eine einfache Modellbetrachtung des Übergangszustands bei beiden Reaktionen zu einer Erklärung.

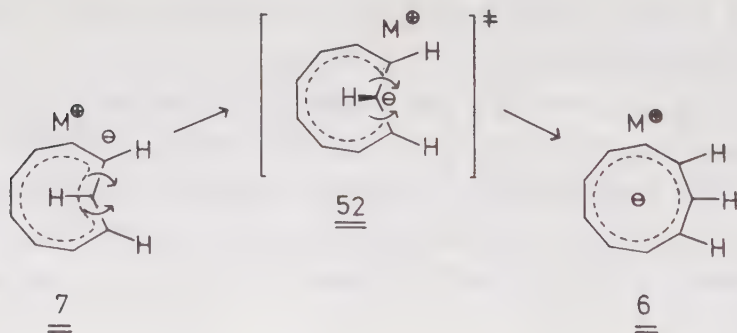
Bei der Topomerisierung dreht sich die trans-Verknüpfung um die benachbarten Bindungen. Da diese Bewegung um so leichter durchzuführen ist, je ausgeprägter der Einfachbindungscharakter der C-C-Bindungen ist, um die die Rotation erfolgt, kann man im Übergangszustand der Topomerisierung (44) eine trans-Doppelbindung formulieren, die sich um zwei Einfachbindungen dreht, während die negative Ladung auf sieben Kohlenstoffatome verteilt ist, einem Heptatrienylanion entsprechend.



Eine Hückel-MO-Rechnung der π -Bindungsenergien zeigt, daß dieses Modell des Übergangszustands (44) 1.46 B energiereicher ist als

der durchkonjugierte, anionische Neunring-Perimeter.

Im Übergangszustand der Isomerisierung 52 dreht sich das innere Kohlenstoffatom unter Rotation um seine beiden C-C-Bindungen in der angedeuteten Weise nach außen. Da auch diese Bewegung um so leichter erfolgt, je größer der Einfachbindungscharakter dieser C-C-Bindungen ist, kann man den Übergangszustand in der Weise formulieren, daß die negative Ladung an dem Kohlenstoffatom fixiert ist, das sich nach außen dreht. Die restlichen, auf acht Kohlenstoffatome verteilten π -Elektronen entsprechen einem Octatetraen.



Eine HMO-Rechnung zeigt nun, daß dieses Modell des Übergangszustandes der Isomerisierung (52) 2.0 β energiereicher ist als der Neunring-Perimeter.

Die HMO- π -Energien, die vor allem wegen des Auftretens von Ladungen nur einer groben Abschätzung entsprechen können, sagen somit aus, daß die Topomerisierung wegen des energie-ärmeren Übergangszustandes schneller abläuft als die Isomerisierung.

Ein erheblicher Beitrag zu den unterschiedlichen Aktivierungsbergen rührt auch daher, daß im Übergangszustand der Topomerisierung

die negative Ladung delokalisiert ist, während die Lokalisierung der Ladung im Übergangszustand der Isomerisierung erheblich mehr Energie erfordert, als dies durch die HMO-Rechnung zum Ausdruck kommt.

Die energetisch äußerst ungünstige Lokalisierung von Ladung ist letztlich auch der Grund dafür, daß das cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anion (7) eine aromatische 10π -Elektronenverbindung von außergewöhnlicher Stabilität darstellt.

Gibt es ein Maß für die "Stabilität" des trans-Anions 7 ?

Auf S. 28 haben wir die konformative Beweglichkeit erwähnt, die beim trans-Anion 7 der Topomerisierung entspricht. Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ dieser Topomerisierung ist aber kein geeignetes Maß für die Resonanzenergie des Systems, da der Übergangszustand 44 wegen der erheblichen Restmesomerie, bzw. Delokalisierung der Ladung, keiner Kekulé-ähnlichen Struktur des trans-Anions 7 entspricht.

Dagegen sollte die Freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung mit $\Delta G^\ddagger = 34.8 \text{ kcal/mol}$ eine untere Grenze für die Resonanzenergie des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anions (7) markieren, da der Übergangszustand 52 auf Grund der Ladungslokalisierung eher einer Kekulé-Struktur von 7 entspricht.

IV. Elektrocyclische Ringöffnung des Cyclopropylradikals zum Allylradikal

A. Einführung

Während die elektrocyclischen Reaktionen von "closed-shell"-Systemen seit der Aufstellung der Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie sowohl theoretisch als auch experimentell intensiv bearbeitet und weitgehend geklärt wurden, blieben die elektrocyclischen Reaktionen von Radikalen bislang wenig beachtet. Die theoretischen Arbeiten zu diesem Thema sind widersprüchlich.

Nach Woodward und Hoffmann¹⁹ sollte ein Cyclopropylradikal bevorzugt konrotatorisch öffnen, während Longuet-Higgins und Abrahamson⁶² fanden, daß sowohl die Dis- als auch die Konrotation "symmetrieverboten" ist. Dewar⁶³ sowie Boche und Szeimies⁶⁴ wiesen jedoch darauf hin, daß schon geringste Symmetriestörungen das allgemeine "Symmetrieverbot" aufheben und zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie führen können.

Semipirische Rechnungen verschiedener Autoren^{23a-d} nach dem MINDO II-Verfahren ergaben für die disrotatorische Öffnung des Cyclopropylradikals Aktivierungsenergien von 30.1^{23a}, 24.7^{23b} bzw. 30^{23c} kcal/mol. Da bei diesen Rechnungen die Ringspannung um etwa 12 kcal/mol zu niedrig geschätzt wird, verringern sich diese Werte nochmals um diesen Betrag.

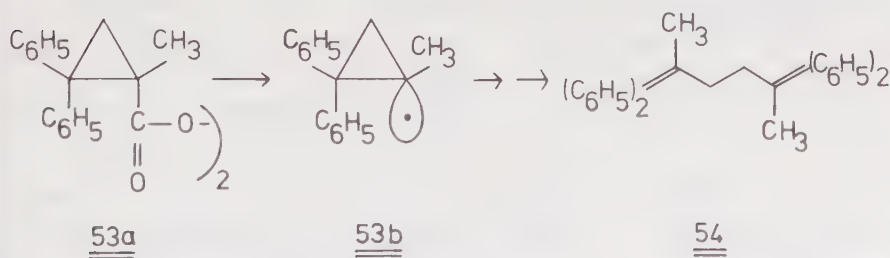
Ab initio-Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker^{23e} (35 kcal/mol) bestätigten diese Werte im wesentlichen.

Der Betrag für die Konrotation liegt um 16^{23a}, 27.6^{23b}, 14^{23c} bzw. 20^{23e} kcal/mol höher als der für die Disrotation.

Bemerkenswert ist hierzu, daß diese Differenz erheblich kleiner ist als diejenige, die man normalerweise bei "closed-shell" - Systemen errechnet. Dementsprechend sollte der Unterschied zwischen Dis- und Konrotation bei Radikalreaktionen nicht so ausgeprägt sein wie bei Reaktionen von "closed-shell"-Verbindungen.

Experimentelle Ergebnisse zur Stereochemie der Ringöffnung lagen zu Beginn unserer Untersuchungen nicht vor. Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropylradikalen wurden dagegen beobachtet⁶⁵. Greig und Thynne⁶⁶ bestimmten die Aktivierungsenergie der Öffnung des unsubstituierten Cyclopropylradikals in der Gasphase bei 174°C mit 20 bis 22 kcal/mol.

Die erfolgreiche Konkurrenz von Ringöffnung zu den in Lösung meist sehr schnellen intermolekularen Abfangreaktionen beobachteten Walborsky und Chen^{65b} beim 1-Methyl-2,2-diphenyl-cyclopropylradikal 53b. So führte die Thermolyse des Diacylperoxids 53a in Benzol zu 1,1,6,6-Tetraphenyl-hexa-1,5-dien (54) in etwa 10 Proz. Ausbeute.



Meine Aufgabe war es nun, weitere Beispiele für die Ringöffnung des Cyclopropylradikals zum Allylradikal zu finden und Versuche durchzuführen, mit deren Hilfe möglicherweise Aussagen über den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion gemacht werden können.

B. Ringöffnung des 2,2,3-Triphenyl-cyclopropylradikals

Um nachzuweisen, daß bei geeigneter Substitution des Cyclopropylradikals die Ringöffnung durchaus mit den Abfangreaktionen konkurrieren kann, so daß Hexadiene als Dimerisierungsprodukte der entstehenden Allylradikale in größeren Ausbeuten erhalten werden können, thermolysierten wir das 2,2,3-Triphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid 55 (s. Schema 1 S. 73) bei 80°C in Benzol. Aussagen zur Stereochemie der Ringöffnung waren bei dieser Substitution des Dreirings selbstverständlich nicht zu erwarten.

Bei der Thermolyse von 55 entstanden, wie erwartet, Dimerisierungsprodukte des Allylradikals 60 in etwa 25 Proz. Ausbeute. Damit war gezeigt, daß bei entsprechender Substitution die Ausbeute an Produkten, die aus der Ringöffnung des Cyclopropylradikals entstehen, gegenüber den bis dahin angegebenen Werten tatsächlich wesentlich erhöht werden konnte.

Die übrigen Produkte der Thermolyse^{65b}, die aus dem Acyloxiradikal 56 entstehende Cyclopropan-carbonsäure 57 und das Lacton 58 sowie das Cyclopropan 59 sind in diesem Zusammenhang ohne Belang.

Die von uns vorgeschlagene Struktur 62 des Hexadiens ist zunächst auf Grund sterischer Gegebenheiten verständlich: Die Dimerisierung sollte am räumlich weniger anspruchsvollen C³ bzw. C^{3'} stattfinden. Den Beweis für diese Struktur brachte die Integration des NMR-Spektrums: Das exakte 1:1-Verhältnis der benzyliischen zu den vinyliischen Wasserstoffen ist nur mit der Struktur 62 vereinbar. Das Vorliegen eines Isomeren wie 61 würde die Intensität zu Gunsten der vinyliischen Protonen signifikant verändern. Zudem wurden im IR-Spektrum keine Banden für die in 61 aus sterischen

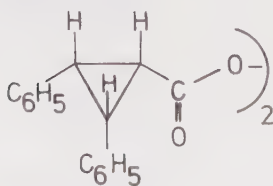
Gründen zu erwartenden trans-substituierten Doppelbindungen im Bereich von $930\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Daß das Hexadien 62 dennoch nicht als einheitliche Verbindung vorliegt, wurde durch NMR-Entkopplungsversuche nachgewiesen.

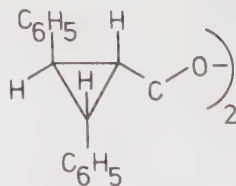
Strahlt man im Bereich der vinyllischen Protonen mit Hilfe eines Zusatzfeldes ein, so werden die Signale der benzyllischen Wasserstoffatome H^3 und $\text{H}^{3'}$ in zwei Singulets entkoppelt. Ebenso liefert das Einstrahlen auf die benzyllischen Protonen zwei Singulets im Bereich der vinyllischen Wasserstoffe H^2 und $\text{H}^{2'}$. Daraus ergibt sich, daß 62 als ein Diastereomerengemisch vorliegt.

C. Untersuchungen zur Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung

Um die Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung zu klären, wurden die stereoisomeren Diacylperoxide 63a und 63b in Benzol bei 80°C , in Äthylbenzol bei 130°C und in Benzonitril bei 150°C thermolysiert⁶⁷.



63a



63b

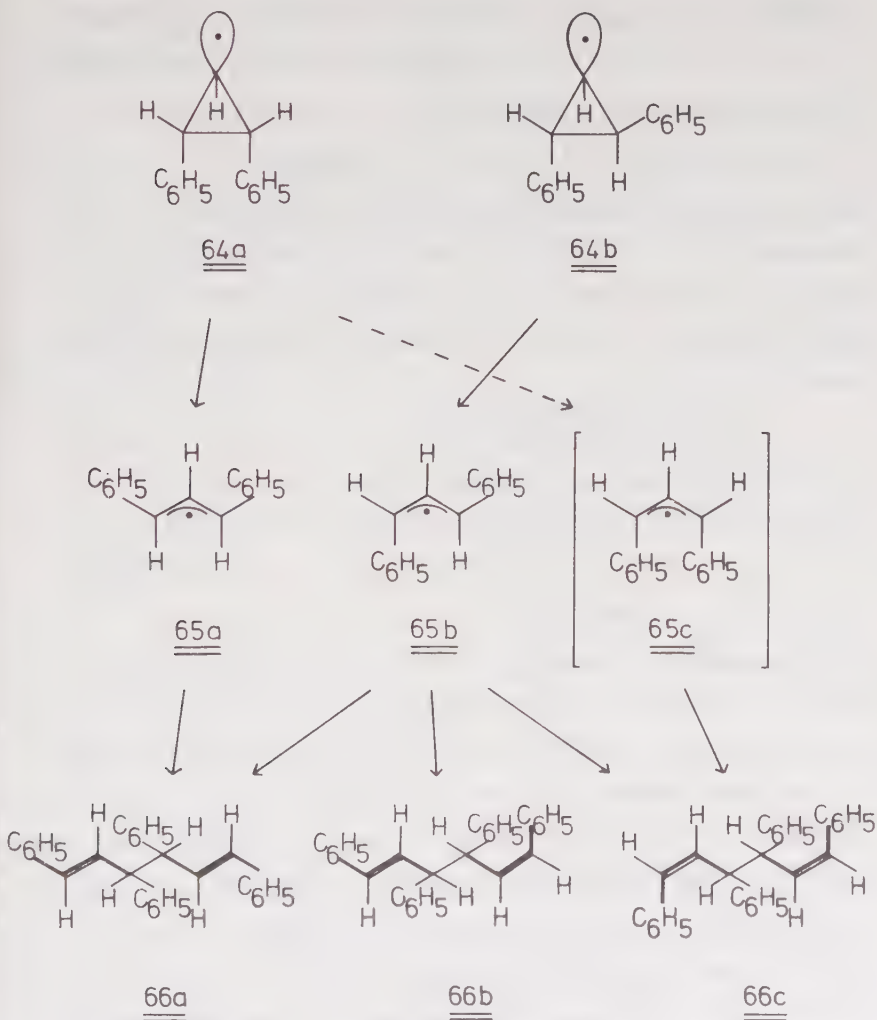
Da aus den isomeren 1,3-Diphenyl-allylradikalen 65a, 65b und 65c durch Dimerisierung prinzipiell die drei isomeren Tetraphenylhexadiene 66a, 66b und 66c jeweils als Diastereomerenpaar entstehen können, sollte man aus der Struktur der erhaltenen Hexadiene

Auskunft über die bevorzugte Ringöffnung der Cyclopropylradikale

64a und 64b erhalten können.

Bei bevorzugter Disrotation würde man folgende Produkte erwarten,

s. Schema 2:



Schema 2: Produktverteilung bei der disrotatorischen Ringöffnung der isomeren Cyclopropylradikale 64a und 64b

Aus dem cis-Diphenyl-cyclopropylradikal 64a sollte somit 65a und - wegen der erheblichen sterischen Hinderung mit geringer Wahrscheinlichkeit - 65c entstehen. Die Dimerisierung würde dann im wesentlichen zu 66a führen.

Ringöffnung des trans-Diphenyl-cyclopropylradikals 64b und Dimerisierung des Allylradikals 65b sollte zu einem Gemisch der Hexadiene 66a, 66b und 66c führen.

Bei Konrotation sind die Verhältnisse umgekehrt.

Die gaschromatographische und NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte aus der Thermolyse der Diacylperoxide 63a und 63b ergab aber, daß aus den isomeren Cyclopropylradikalen 64a und 64b das gleiche 1:1-Diastereomergemisch des Hexadiens 66a erhalten wurde.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther ließen sich die beiden Diastereomeren vom Schmp. 140-141°C und 142-143°C (der Mischschmelzpunkt liegt 20°C niedriger) getrennt isolieren. Ausbeuten: 25-30 Proz. in Benzol, 19-28 Proz. in Äthylbenzol und 38 Proz. in Benzonitril.

Die Struktur des trans,trans-Dimeren 66a ergab sich aus der starken IR-Bande bei 964 bzw. 973 cm⁻¹, die für trans-substituierte Olefine charakteristisch ist⁶⁸, sowie aus den UV-Spektren. So zeigt das Hexadien 64a Absorptionsmaxima bei

$$\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 253/258 (4.35/4.33), 285 (\text{sh}) \text{ und } 293 (3.5/3.6) \text{ nm.}$$

Vergleicht man die Werte der isomeren 1,3-Diphenyl-propene⁶⁹

(trans: 253 (4.3), 284 (3.2) und 293 (3.1) nm;

cis: 243 (4.2) und 290 (2.3) nm)

mit den Daten des Dimeren 66a, so läßt sich die Übereinstimmung mit dem trans-Diphenyl-propen erkennen.

Wir deuten die experimentellen Ergebnisse so, daß die Stereoisomerisierung der Allylradikale⁷² 65b und 65c zum stabilsten Isomeren 65a unter den Versuchsbedingungen schneller abläuft als die Dimerisierung. Aus den Reaktionsprodukten konnte daher keine Information über den stereochemischen Ablauf der Ringöffnungsreaktion gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der bevorzugten Ringöffnung des Cyclopropylradikals stellt das Konkurrenzprinzip dar. Da man auch einen Teil der Cyclopropylradikale 64a und 64b mit Hilfe des Lösungsmittels zu den entsprechenden Cyclopropanen abfangen kann, ist es unter der Annahme gleicher Geschwindigkeiten für die H-Übertragungsreaktionen ($k_{Ha} = k_{Hb}$) möglich, aus der Konkurrenzkonstanten

$$r = \frac{\text{Ringöffnung (Hexadien)}}{\text{Cyclopropan}}$$

auf das Verhältnis der Ringöffnungsgeschwindigkeitskonstanten $\frac{k_a}{k_b}$ zu schließen.

Die Zersetzung der beiden isomeren Diacylperoxide 63a und 63b wurde in Äthylbenzol bei 130°C durchgeführt, da in diesem Lösungsmittel die Ausbeute an Cyclopropanen höher und damit besser bestimmbar ist als in Benzol. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung der Hexadiene und Cyclopropane lieferte die in Tab. 5 angegebenen Daten.

Da r für beide Cyclopropylradikale annähernd gleich ist, ist somit die Geschwindigkeit der Ringöffnung für beide Radikale 64a und 64b annähernd gleich groß. Die entscheidende Bevorzugung einer Ringöffnung vor der anderen läßt sich aus den folgenden Daten also nicht beobachten.

Diacylperoxid	Versuch	Hexadien Ausb. in %, bez. Diacylperoxid	Cyclopropan auf einges.	r
<u>63a</u>	1	28.5	3.8	7.4
	2	25.5	3.8	6.6
<u>63b</u>	1	23.9	4.8	5.0
	2	19.7	3.0	6.5
	3	23.0	3.1	7.3

Tab. 5 Ergebnisse der Konkurrenzversuche bei der Zersetzung der isomeren Diacylperoxide 63a und 63b in Äthylbenzol bei 130°C

Rüchardt⁷³ führte ähnliche Konkurrenzversuche durch. Er untersuchte die Thermolyse der isomeren 2,3-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-tert.-butylester in verschiedenen Lösungsmitteln und erhielt Konkurrenzkonstanten, aus denen er eine, allerdings geringe Bevorzugung der Disrotation ableitete.

Um Aussagen über die Selektivität von Cyclopropylradikalen wie 64a und 64b machen zu können, führten wir die Zersetzung des Peroxids 63b in Toluol, Äthylbenzol und Cumol unter gleichen Bedingungen durch. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Aus Tab. 6 ersieht man, daß die Selektivität des 2,3-Diphenyl-cyclopropylradikals 64b gegenüber verschiedenen benzyllischen Wasserstoffen vergleichbar ist mit der Selektivität des 1-Methyl-2,2-diphenyl-cyclopropylradikals 53b^{65b} und des Chloratoms⁷⁴. Die Geschwindigkeit der H-Übertragung auf Chlorradikale liegt bei $4 \cdot 10^9$ l/mol·sec. Mit etwa der gleichen Geschwindigkeit sollte also auch die H-Abstraktion der Cyclopropylradikale erfolgen. Da die Ringöffnung bei 70°C erfolgreich mit dieser Reaktion konkurriert, kann

Solvens	T [°C]	Cyclopropan	Hexadien	Cycloprop. Hexadien	rel.Reaktivitäten		
		Ausb. in %, bez. auf einges. Peroxid			<u>64b</u>	<u>53b</u> ^{65b} 64-65°C	Cl ⁷⁴ 40°C

Toluol	70	4.85	28.7	0.169			
		5.15	30.6	0.167	1	1	1
Äthyl- benzol	70	5.0	21.2	0.236	2.1	1.77	2.5
Cumol	70	6.05	18.0	0.336	3.0	2.50	5.5

Tab. 6 Untersuchungen zur Selektivität des 2,3-Diphenylcyclopropylradikals 64b in verschiedenen Lösungsmitteln, verglichen mit anderen Radikalen (53b: 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropylradikal)

man annehmen, daß auch die Ringöffnungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur in der gleichen Größenordnung liegt.

V. Experimenteller Teil

A. Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer A60 der Firma Varian Associates aufgenommen, soweit nicht anders vermerkt. Alle Signale sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. Die Angaben über die Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett. Bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian verwendet. Zur Temperaturbestimmung wurde die Differenz der chemischen Verschiebungen der Glykol- bzw. Methanolbanden herangezogen.

IR-Spektrometer: Modell 125 der Firma Perkin-Elmer

UV-Spektrometer: Selbstregistrierendes Gerät RPK 20 C der Firma
Leitz

Massenspektrometer: AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries

Gaschromatograph: Analytische Gaschromatographen F 20 H und F 20
FID der Firma Perkin-Elmer. Genauere Angaben
findet man bei den jeweiligen Versuchsbedingungen.

2. Analysen, Schmelzpunkte

Die Analysen führten Herr H.Schulz und Frau M.Schwarz, Institut für Organische Chemie der Universität München durch.

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3. Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften, die W.Bunge⁷⁵ zusammengefaßt hat. Die für die Darstellung und Umkristallisation der Carbanionen benötigten Lösungsmittel Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Diglykoldimethyläther wurden zunächst an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und danach von Natriumanthracenid bei 0°C in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß abdestilliert.

Alle Arbeiten wurden - wie bei metallorganischen Verbindungen üblich - unter nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator der Badischen Anilin und Sodafabrik AG, 200°) durchgeführt.

B. Herstellung der *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene

1. 9,9-Dibrom-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (67)

Die Methode der Phasentransferkatalyse⁷⁶ läßt sich besonders vorteilhaft auf die Addition von Dihalogencarbenen an Olefine anwenden. In Abwandlung einer Vorschrift von Makosza⁷⁷ wurden 9.2 (88.5 mmol) Cyclooctatetraen, 44.0 (175.0 mmol) Bromoform, 15 ml Methylenchlorid, 40 ml einer 50proz. wässrigen Natriumhydroxidlösung und 2 ml Äthanol zusammengegeben. Als Katalysator wurden 600 mg (2.7 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid⁷⁸ eingesetzt. Das Zweiphasensystem durchmischte man mit einem Vibromischer, dessen Vibrationsscheibe genau auf die Phasengrenze eingestellt war⁷⁹. Zu Beginn der Reaktion wurde das sich dunkelbraun färbende Gemisch mit Eis gekühlt. Nach 3 Stunden verdünnte man mit 300 ml Wasser und trennte die organische Phase ab. Die wässrige Phase wurde viermal mit 80 ml Pentan extrahiert. Die beiden organischen

Phasen wusch man getrennt zweimal mit je 100 ml Wasser, gab sie zusammen und trocknete sie über MgSO_4 . Nach Abziehen des Solvens ließ sich überschüssiges COT und CHBr_3 im Wasserstrahlvakuum bei 50°C abdestillieren. Aus dem Rückstand erhielt man nach zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgel/Petroläther) und Umkristallisation aus Äthanol 8.3 g (34%) Dibromid 67 mit einem Schmp. von $30.5\text{--}31^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.4$ (s, 1-H und 8-H), 5.5–6.2 (m, H_6)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2$ (276.0) Ber. C 39.16 H 2.92

Gef. C 39.26 H 2.98

2. syn-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (9b)

Eine Lösung von 8.3 g (30.0 mmol) Dibromid (67) und 10.5 g (30.0 mmol) Triphenylzinnhydrid⁸¹ in 100 ml Hexan wurde 24 Stunden mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) bestrahlt. Man trennte dann das auskristallisierte Triphenylzinnbromid ab, entfernte das Hexan und destillierte aus dem Rückstand bei $45^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr das syn-Monobromid 9b ab. Zur vollständigen Reinigung wurde das Produkt auf eine Kieselgelsäule gebracht und mit Pentan/Äther (5:1) eluiert. Man erhielt 700 mg (12%) reines syn-Monobromid 9b, das laut NMR-Spektrum mit der von Brookhart²⁴ auf andere Weise dargestellten Substanz identisch war.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.8$ (d, $J=7.5$ Hz, 1-H und 8-H), 3.3 (t, $J = 7.5$ Hz, 9-H), 5.6–6.3 (m, H_6)

3. anti-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8b)

In Analogie zu einer Vorschrift von Hiyama²⁹ wurden zu 300 mg (1.09 mmol) Dibromid 67 in 4 ml absolutem THF bei -100°C unter

Rühren 0.8 ml einer 1.5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan⁸² zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch 10 min bei -100°C rühren, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte, und protonierte dann mit einem kleinen Überschuß Salzsäure in THF. Anschließend gab man sofort NaHCO₃-Lösung dazu und extrahierte mit Pentan. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man eine Mischung aus syn- und anti-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (9b bzw. 8b). Das Verhältnis von syn- zu anti-Isomeren schwankte zwischen 35:65 und 65:35.

Das NMR-Spektrum des anti-Monobromid 8b ist ebenfalls identisch mit den von Brookhart²⁴ angegebenen Daten.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.85 (d, J = 4.3 Hz, 1-H und 8-H), 2.3 (t, J = 4.3 Hz, 9-H), 5.5-6.1 (m, H₆)

4. anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8a)

Die Herstellung folgte der Vorschrift von Katz¹⁴. Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums enthielt das erhaltene Produkt etwa 80% des anti-Isomeren 8a.

5. [9-D₁]-anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (42)

Die 9-D-Verbindung 42 wurde in Analogie zur H-Verbindung 8a aus COT-Dianion und CDCl₃, das einen Deuterierungsgrad von 99.5% aufwies, nach Katz¹⁴ hergestellt. Die destillative Aufarbeitung (25°C/10⁻² Torr) führte zu 42 in 38proz. Ausbeute. Im NMR-Spektrum beobachtete man bei δ = 2.5 ppm, wo das Triplett der H-9-Verbindung 8a zu finden ist, kein Signal. Da das gering verbreiterte Singulett der H-1- und H-8-Protonen der anti-9-Chlor-Verbindung 42 bei δ = 1.85 ppm und das Singulett ihres syn-Chlor-Isomeren bei 1.80 ppm liegt, beide Signale also nur um 5 Hz ge-

trennt sind, ist die Aussage über die Isomerenreinheit von 42 mit einem größeren Fehler ($94 \pm 6\%$) belastet.

C_9H_8ClD (153.5) Ber. C 70.36 H 5.93

Gef. C 70.41 H 5.95

MS (70 eV): $m/e = 153$ (9%, M^+), 118 (100%)

6. anti-9-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8c)

Die Herstellung folgte der Vorschrift von Katz¹⁴. Destillative Aufarbeitung ($35^\circ C/10^{-2}$ Torr) führte zu einer Substanz, die $\approx 97\%$ (NMR-spektroskopisch) des anti-Isomeren 8c enthielt.

C. cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und Alkalimetalle

1. anti-9-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8c) mit Kalium, Natrium und Lithium

Zu 2.00 g (51.2 mmol) Kalium, das unter Pentan in kleine Stücke zerschnitten und dann im ausströmenden Reinstickstoff in das Schlenkgefäß eingefüllt wurde, destillierte man 25 ml THF. Nach dem Abkühlen auf $-30^\circ C$ gab man 1.48 g (10.0 mmol) 8c zu und rührte intensiv 7-10 h bei dieser Temperatur. Die ursprünglich farblose Lösung wurde hellbraun. Nach Beendigung der Umsetzung zeigte das NMR-Spektrum an, daß neben 97 ± 3 Proz. cis,cis,cis,trans-[9]-Annulenanon (7) ~ 3 Proz. all-cis-[9]Annulenanon (6) entstanden waren. Das Olefin hatte vollständig abreagiert. Weitere Produkte konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die Umsetzungen mit Natrium und Lithium erfolgten analog und führten zum gleichen Ergebnis.

2. [9-D₁]-anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (42)
mit Kalium

Die Umsetzung erfolgte entsprechend der unter C.1. beschriebenen. Der etwa 20proz. Anteil des all-cis-[9]Annulenaniums (6), der stets aus der Chlor-Verbindung und Kalium gebildet und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, störte nicht bei der Bestimmung des Dublett/Triplett-Verhältnisses im Signal bei $\delta = 3.5$ ppm.

D. 9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und n-Butyl-
lithium

1. syn-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (9b) und n-
Butyllithium

Eine Lösung von 150.0 mg (0.76 mmol) syn-Monobromid 9b in 4 ml THF wurde unter Rühren bei -60°C mit 0.7 ml einer 1.5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan versetzt, wobei eine dunkelgrüne Färbung auftrat.

a) Gaschromatographische Analyse

Die Reaktionslösung wurde 5 min bei -60°C gerührt und dann mit Methyljodid versetzt. Nach weiteren 5 min wurde Salzsäure in THF in geringem Überschuß zugegeben. Anschließend wurde mit NaHCO_3 -Lösung verdünnt und mit Pentan extrahiert. Man erhielt nach Trocknen mit MgSO_4 und Abziehen des Solvens ein Produktgemisch, dessen gaschromatographische Analyse eine Ausbeute von 85-90 Proz. syn-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (15) (Retentionszeit: 13.4 min), 10-15 Proz. cis-Bicyclo-[6.1.0]nonatrien 16 (7.8 min) und $\pm$ 1 Proz. cis-Dihydroinden 18 (5.8 min) ergab.

Die hier und im folgenden angegebenen Prozentzahlen sind relative

Ausbeuten. Die Absolutausbeute wurde in einem unabhängigen Versuch bestimmt.

Protonierung einer Lösung des Cyclopropylanions 11 in THF/Hexan mit überschüssiger Salzsäure in THF und analoge Aufarbeitung wie oben ergab nach Abtrennung der entstandenen Polymeren das cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien 16 in 67 Proz. Ausbeute.

Gaschromatograph: Perkin-Elmer F 20 H

Säule: 2 m Stahlsäule OV 17 auf Varaport, 80°C

Trägergas: H₂, 28 ml/min

Eichsubstanz: Naphthalin

Durch wiederholte Untersuchung der jeweiligen Produktgemische über einen Zeitraum von zwei Tagen konnte gezeigt werden, daß die relative Zusammensetzung der Protonierungsprodukte trotz der durch Polymerisation bedingten Abnahme der Absolutausbeute gleich blieb. Lediglich das trans-Dihydroinden 22 wurde innerhalb weniger Stunden zum Inden 19 oxidiert.

b) Unabhängige Synthese des syn-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (15)

Die Darstellung folgte einer Vorschrift von Katz und Garrat²⁸.

Man erhielt ein Produkt, das laut NMR-Spektrum $\geq 95\%$ des syn-Isomeren 15 enthielt.

c) Unabhängige Synthese des cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (16)

Auch diese Verbindung wurde nach einer Vorschrift von Katz und Garrat¹⁴ hergestellt und anhand ihres NMR-Spektrums identifiziert.

d) Unabhängige Synthesen des cis-Dihydroindens 18

Nach einer Vorschrift von Boche, Böhme und Martens²⁶ wurde das all-cis-Anion 6 mit 0.1 N Essigsäure protoniert und das primär entste-

hende all-cis-Cyclononatetraen 17 bei 25°C in das cis-Dihydroinden 18 umgelagert.

2. anti-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8b) und n-Butyllithium

Ausgehend von einem 1:1-Gemisch aus syn- und anti-Isomeren 9b bzw. 8b erfolgte die Umsetzung mit n-Butyllithium, die Methylierung und die Protonierung völlig analog zu der bei der syn-Verbindung 9b beschriebenen Reaktionsweise. Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse waren wie unter D.1.a beschrieben. Es entstanden 40 Proz. anti-Methyl-bicyclononatrien 25 (Retentionszeit: 9.0 min), 40 Proz. syn-Methyl-Derivat 15 und 20 Proz. Bicyclononatrien 16. Andere Produkte traten nur zu weniger als 2 Proz. auf.

a) Unabhängige Synthese des anti-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (25)

Die Verbindung 25 wurde analog zu einer Vorschrift von Walborsky et al.²² dargestellt. Man ging von 2.60 g (13.7 mmol) cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-anti-9-carboäthylester (26)⁸³ aus, dessen Reduktion mit LiAlH₄ in trockenem Äther/THF 1.40 g (9.46 mmol/69%) Alkohol 27 lieferte. 27 wurde mit Tosylchlorid in trockenem Pyridin bei 0°C umgesetzt. Das entstandene Tosylat 28 (850 mg, 31%) reduzierte man mit LiAlH₄ in Äther und erhielt 300 mg (78%) eines flüssigen Produktgemisches, dessen gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter D.1.a) das Vorliegen von 10 Proz. syn-Methyl-Verbindung 15, 65 Proz. anti-Methyl-Isomeres 25 und 25 Proz. einer Substanz (Retentionszeit 6 min) anzeigte, die durch Umsetzen mit TCNE in THF bei 20°C/15 min abgetrennt wurde.

Es ist anzunehmen, daß es sich dabei um das 1-Methyl-cis-Dihydroindinen handelte. Das 6:1-Gemisch aus dem anti- und dem syn-Isomeren 25 bzw. 15 wurde durch Überkondensieren bei 20°C/10⁻² Torr gereinigt.

¹H-NMR (CCl₄) von 25: δ = 0.4 (mc, H₁), 1.15 (mc, H₅), 5.9 (mc, H₆); MS (70 eV): m/e = 132 (20%, M⁺), 117 (100%)

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.90 H 9.10

Gef. C 90.55 H 9.25

b) Reaktion des anti-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (25) mit Tetracyanäthylen

200 mg des 6:1-Gemischs aus anti- und syn-Isomeren 25 bzw. 15 wurden in THF mit überschüssigem TCNE versetzt. Die rote, homogene Lösung ließ man bei 20°C 7 Tage stehen. Nach Abtrennung des überschüssigen Tetracyanäthylens mit Bisulfit und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan aufgenommen. 250 mg des Addukts 29 fielen aus und ergaben nach Umkristallisation aus Methanol einen Schmp. von 146-148°C (Lit.³¹: 152-153°C). Das NMR-Spektrum des Addukts 29 war identisch mit dem in der Literatur³¹ angegebenen. Das Gaschromatogramm der nach Aufnehmen des Rückstands in Pentan gelösten Stoffe zeigte ein Absinken des Verhältnisses von anti- zu syn-Isomeren auf 0.4:1 an. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, daß das syn-Isomere wesentlich langsamer in die Dihydroindinenreihe isomerisiert.

E. cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und M⁺-Naphthalid

1. syn-9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (9b) und Natrium-Naphthalid

Zu 200 mg syn-Bromid 9b in 4 ml THF wurde unter Rühren bei -60°C eine Lösung von 2.5 Moläquivalenten Na⁺-Naphthalid in THF zuge-
tropft. Man ließ 5 min reagieren, gab dann überschüssiges Methyl-
jodid zu und protonierte nach weiteren 5 min bei -60°C mit einem
kleinen Überschuß Salzsäure in THF. Nach Extraktion mit Pentan,
Waschen mit Bicarbonatlösung, Trocknen des Solvens mit MgSO₄ und
Abziehen des Pentans wurde das Produktgemisch gaschromatographisch
analysiert (Bedingungen wie unter D.1.a). Man erhielt 85 Proz.
cis-Dihydroinden 18 und 15 Proz. Inden (19).

2. anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (8a) und Na-
trium bzw. Lithium-Naphthalid

Die Umsetzung von 8a mit Na⁺- und Li⁺-Naphthalid war in beiden
Fällen mit der unter E.1. beschriebenen Reaktionsweise identisch.
Nach Aufarbeitung erhielt man in beiden Fällen ein Gemisch aus
60 Proz. cis-Dihydroinden 18, je 15 Proz. trans-Dihydroinden 22
und Bicyclononatrien 16 sowie 10 Proz. Inden 19 (gaschromatogra-
phische Analyse wie unter D.1.a).

3. Das Lithiumsalz des cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-syn-9-
ylanions (11) und Natrium-Naphthalid

Das Anion 11 wurde wie unter D.1. beschrieben dargestellt. In die
dunkelgrüne Lösung wurden 3.0 Moläquivalente Natrium-Naphthalid,
gelöst in THF, bei -60°C zuge-
tropft. Die weitere Aufarbeitung er-
folgte wie unter E.1. angegeben. Die gaschromatographische Analyse

ergab neben 10 Proz. Inden 19 als einziges weiteres Produkt cis-Dihydroinden 18.

4. Das Lithiumsalz des cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-anti-9-ylanions (10) und Natrium-Naphthalid

Die Umsetzung des Anions 10 mit Natrium-Naphthalid wurde völlig analog zu der oben geschilderten Reaktion des isomeren Anions 11 durchgeführt. Man erhielt ein Produktgemisch, in dem sich weder das trans-Dihydroinden 22 noch das Bicyclononatrien 16 als Protonierungsprodukte des trans-Anions 7 gaschromatisch nachweisen ließen.

F. Isolierung der Salze des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (7)

1. Das Kaliumsalz

Nach der unter C.1. beschriebenen Umsetzung zum Kalium-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanium (7) wurde die Reaktionslösung in einer vorher sorgfältig gereinigten Fritte filtriert und so von Kaliummethylat und überschüssigem Kalium abgetrennt. Dann zog man das THF bei $0^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr ab und erwärmte zum Schluß 5 min auf $40^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr. Zu der zurückgebliebenen, nicht-kristallinen, rötlich-braunen Masse gab man 20 ml Diäthyläther hinzu und erwärmte 2 min auf 37°C . Dann wurden die ungelösten Bestandteile abfrittiert. Nach Abkühlen auf -30°C kristallisierte das Salz als Ätherat nach 3-4 h in großen, farblosen Quadern aus. Mit einer Tauchfritte wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgezogen. Anschließend wurden die Kristalle bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr vom Kristalläther befreit. Auf Grund des NMR-Spektrums lag das trans-Anion 7 zu mindestens 97 Proz. neben geringen Mengen des all-cis-Anions 6 vor. An der Luft trat innerhalb weniger Minuten Zersetzung ein. Ausb. 0.95 g (61%). Schmp.

305-315°C (Zers.).

Die mehrfach versuchte Elementaranalyse konnte wegen explosionsartiger Verbrennung nicht erfolgreich durchgeführt werden.

2. Das Natrium-Tetramethyläthylendiaminsalz

Das Natrium-trans-Anion 7, das sich wie unter C.1. beschrieben bei -30°C oder auch bei 25°C (!) in 3 h herstellen ließ, wurde nach beendeter Reaktion von Natrium und Natriummethylat abgetrennt und mit 1.20 g (1.65 ml, 9.67 mmol) TMEDA versetzt. Dann wurde THF bei 25°C/10⁻² Torr abgezogen und der gelbbraune, teils kristalline Rückstand bei 25°C in 5-6 ml Toluol gelöst. Bei -5°C kristallisierte das Natrium-TMEDA-Salz aus. Die Mutterlauge wurde mit einer Tauchfritte im Stickstoffstrom abgezogen, und das Salz bei 25°C/10⁻² Torr getrocknet. Das NMR-Spektrum bestätigte das 1:1-Verhältnis von TMEDA und trans-Anion 7. Ausb. 1.80 g (70%). Schmp. 232-236°C (Zers.). Die Analyse scheiterte ebenfalls an der explosionsartigen Verbrennung.

3. Das Lithium-Tetramethyläthylendiaminsalz

Die Darstellung erfolgte analog zu der unter F.2. beschriebenen Reaktionsweise. Das Salz kristallisierte bei -5°C aus Toluol in feinen Nadelchen vom Schmp. 105-109°C aus, wobei das NMR-Spektrum für diese Substanz ein 1:1.6-Verhältnis von trans-Anion 7 zu TMEDA anzeigte.

G. Reaktionskinetische Untersuchungen

1. Die Topomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7)

a) Die Deuteriumäquilibrierung

Die Reaktionslösung des Kalium-mono-deuterium-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanions (7A) wurde in Analogie zum Kalium-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanion hergestellt, s. C.2., S. 85. Dann wurden aus der -30°C kalten Lösung mit einer Spritze 0.4 ml in ein vorgekühltes NMR-Rohr unter Stickstoff eingefüllt und dieses im Hochvakuum abgeschmolzen. Die Messung der Deuteriumäquilibrierung erfolgte im thermostatisierten NMR-Gerät. Die Meßpunkte und die Ermittlung der k_{TOPOM} -Werte sind auf S.37 wiedergegeben. Aus dem k_{TOPOM} -Wert wurde die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ nach der folgenden Formel (16), die aus der Eyring'schen Theorie des Übergangszustands hervorgeht, berechnet:

$$\Delta G_T^{\ddagger} = RT \left(\ln \frac{k_B \cdot T}{h} - \ln k \right) \quad (16)$$

Zur Fehlerabschätzung von k_{TOPOM} und T s. S. 38. Aus diesen experimentellen Fehlern ließ sich der absolute Fehler von $\Delta G^{\ddagger}$ nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta \Delta G^{\ddagger} = R^2 \cdot \sqrt{\left(1 - \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T}\right)^2 \cdot (\Delta T)^2 + \left(\frac{R \cdot T}{k}\right)^2 \cdot (\Delta k)^2} \quad (17)$$

Diese Formel erhält man aus (16), indem man das totale Differential von $\Delta G^{\ddagger}$ bildet, partiell differentiiert, dann die Differentiale durch Differenzen ersetzt und schließlich die Wurzel aus der Summe der Quadrate bildet.

b) Die Linienformanalyse des Hochtemperatur-NMR-Spektrums

Etwa 50 mg (0.3 mmol) Kalium-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanon (7) wurden unter Stickstoff in ein NMR-Rohr gegeben und in 0.4 ml DMSO- d_6 bzw. Diglyme gelöst. Dann schmolz man das Röhrchen ab. Zur Simulation der experimentellen Linienformen wurde das Computerprogramm "DNMR II" benutzt. Die dazu benötigte effektive transversale Relaxationszeit $T_{2\text{eff}}$ bestimmte man aus der Breite der Triplettlinien bei halber Höhe im Tieftemperaturspektrum⁸⁴.

$$T_{2\text{eff}} = \frac{1}{\pi W} = \frac{1}{3.14 \cdot 0.9} = 0.35 \text{ (s)}$$

Bei der Auswertung zeigte sich, daß Veränderungen der Relaxationszeit von ± 0.05 (s) keine signifikanten Veränderungen der berechneten Linienform bewirkten. Da eine mögliche Veränderung von $T_{2\text{eff}}$ durch Änderung der Temperatur diesen Wert nicht wesentlich überschreiten sollte²⁰, wurde die Temperaturabhängigkeit von $T_{2\text{eff}}$ unberücksichtigt gelassen.

Die übrigen, zur Simulation nötigen Daten, die Kopplungskonstante J und die chemischen Verschiebungen wurden dem Spektrum des trans-Anions 7 entnommen.

Die Zuordnung berechneter und gemessener Linienformen erfolgte visuell, so daß die k-Werte mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 15\%$ behaftet sind. Bei der externen Temperaturmessung mußte man mit einem Fehler von $\pm 1^\circ\text{C}$ rechnen.

Gemessene und berechnete Linienformen sowie die dazugehörigen k-Werte sind in Abb. 11 auf S. 41 wiedergegeben. Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte und ihre Fehler wurden nach den Formeln (16) und (17), s. G.1.a, berechnet.

c) Die Sättigungsübertragung

Die Bereitung der Probe erfolgte wie unter G.1.b angegeben. Die Messungen wurden am HA-60-NMR-Spektrometer der Firma Varian durchgeführt. Zur Aufzeichnung der Intensitätsveränderung der beobachteten Tripletlinie diente der externe Schreiber G 14 der Firma Varian. Die Auswertung der Ergebnisse ist auf den Seiten 46-48 beschrieben.

Bei der Durchführung des Versuchs wurde das Feld nicht aus- und eingeschaltet, sondern die Frequenz von $\vec{H}_2$ verändert und dann wieder auf die Resonanzfrequenz eingestellt, um Homogenitätsveränderungen durch das Ein- und Ausschalten zu vermeiden.

Zur Berechnung der $\Delta G^\ddagger$ -Werte wurde Gleichung (16) S. 92 benützt.

d) Ermittlung der Aktivierungsparameter der Topomerisierung

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_{TOPOM} ließ sich die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor $\log A$ nach Arrhenius bestimmen:

$$\log k = \log A - E_A/4.576 \cdot T \quad (18)$$

E_A erhielt man aus der Geradensteigung B im $\log k$ gegen $\frac{1}{T}$ - Diagramm

$$E_A = -4.576 \cdot B [\text{cal/mol}] \quad (19)$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ließen sich aus der Eyring-Gleichung ermitteln:

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T} \quad (20)$$

k_B = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum

Trug man $\log \frac{k}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ graphisch auf (s. S.50), so ließ sich aus der Steigung α die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ berechnen:

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot \alpha [\text{cal/mol}] \quad (21)$$

Zur Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ gelangte man aus der umgeformten Gleichung (20):

$$\Delta S^\ddagger = (4.576 \log k - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \quad [\text{Clausius}] \quad (22)$$

Dabei setzte man $\Delta H^\ddagger$ in cal/mol und T in K ein.

In Tabelle 7 sind alle zur Bestimmung der obigen Parameter notwendigen Werte angeführt.

T(°C)	T(K)	k	(s ⁻¹)	$\frac{1}{T_{\text{abs}}} \cdot 10^3$	log k + 4	log $\frac{k}{T}$ + 6
27	300	4.5 · 10 ⁻⁴		3.33	0.65	0.18
33	306	1.4 · 10 ⁻³		3.27	1.15	0.66
61	334	1.1 · 10 ⁻¹		2.99	3.04	2.52
62	335	1.7 · 10 ⁻¹		2.98	3.23	2.70
89	362	1		2.76	4.00	3.45
99.5	372.5	4		2.68	4.60	4.04
108	381	7		2.62	4.85	4.25
115	388	11		2.58	5.04	4.45
120	393	20		2.55	5.30	4.71
114	387	3		2.58	4.48	3.89
121	394	5		2.54	4.70	4.10
128	401	7		2.49	4.85	4.24
135.5	408.5	11		2.44	5.04	4.43
139	412	20		2.42	5.30	4.69

Tab. 7 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten, gemessen zwischen 27 und 139°C

Das Diagramm, aus dem $\Delta H^\ddagger$ bestimmt werden konnte, ist auf S. 50 abgebildet.

$$\Delta H_1^\ddagger = -4.576 \cdot 4.67 \cdot 10^3 = 21.4 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H_2^\ddagger = -4.576 \cdot 4.55 \cdot 10^3 = 20.8 \quad [\text{kcal/mol}]$$

Die Steigung der Regressionsgeraden α wurde nach der Formel⁵⁵

$$\alpha = \frac{\sum x \cdot y - \frac{\sum x \cdot \sum y}{N}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}} \quad (23)$$

berechnet, wobei die x für die $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ - und die y für die $\log \frac{k}{T}$ -Werte stehen und N die Zahl der Wertepaare bedeutet.

Die $\Delta S^\ddagger$ -Werte wurden mit Gleichung (22) ermittelt:

$$\Delta S_1^\ddagger = 4.576 \cdot (0.477 - 10.32 - 2.588) + \frac{21 \cdot 400}{387} = -1.6 \quad [\text{Clausius}]$$

$$\Delta S_2^\ddagger = 4.576 \cdot (1.042 - 10.32 - 2.589) + \frac{20 \cdot 800}{388} = -0.3 \quad [\text{Clausius}]$$

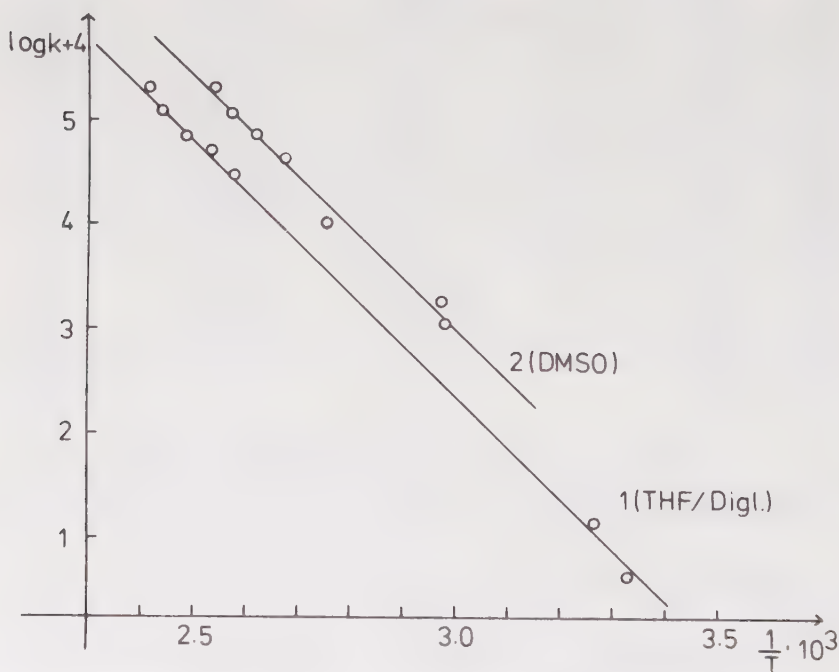


Abb. 17 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten; Gerade 1: Werte in THF/Diglyme, Gerade 2: Werte in DMSO

Abb. 17 zeigt das $\log k$ gegen $\frac{1}{T}$ - Diagramm, aus dessen Steigungen $\beta_1 = -4.87 \cdot 10^3$ und $\beta_2 = -4.81 \cdot 10^3$

$$E_{A1} = -4.576 \cdot \beta_1 = 22.4 \text{ [kcal/mol]} \quad \text{und}$$

$$E_{A2} = -4.576 \cdot \beta_2 = 22.0 \text{ [kcal/mol]}$$

berechnet werden konnten.

Die Stoßfaktoren $\log A$ erhielt man aus Gleichung (18):

$$\log A_1 = 0.477 + \frac{22\,400}{4.576 \cdot 387} = 13.31$$

$$\log A_2 = 1.042 + \frac{22\,000}{4.576 \cdot 388} = 13.43$$

Fehlerrechnung

Die für die Aktivierungsparameter angegebenen Fehlergrenzen wurden graphisch mit Hilfe von Extremgeraden ermittelt.

Die angegebenen Korrelationskoeffizienten ließen sich nach folgender Gleichung berechnen⁵⁶:

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum x \cdot y - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sqrt{s_x^2 \cdot s_y^2}} \quad (24)$$

wobei

$$s_x^2 = \frac{1}{N} \sum x^2 - \bar{x}^2$$

und

$$s_y^2 = \frac{1}{N} \sum y^2 - \bar{y}^2$$

x steht für die $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ - und y für die $\log \frac{k}{T}$ -Werte, N ist die Zahl der Wertepaare, $\bar{x}$ und $\bar{y}$ sind die Mittelwerte der x_i und y_i ($\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$, $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$).

"Student's t " erhält man nach der Formel⁵⁶

$$t = \frac{r \cdot \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (25)$$

Mit Hilfe des in Lit.⁵⁶ abgebildeten Diagramms (Student's t/Freiheitsgrade) lassen sich die angegebenen Wahrscheinlichkeiten ermitteln.

2. Die Isomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (7)

Die Isomerisierung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (7) in das all-cis-[9]Annulenanium (6) konnte NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale zwischen $\delta = 7.3$ und 6.4 ppm, s. Abb. 3 S. 6, verfolgt werden.

Zur Messung von Lösungen kristalliner Salze wurden jeweils etwa 50 mg des Salzes in ein NMR-Rohr gefüllt und in 0.4 ml absolutem THF oder DMSO- d_6 aufgelöst. Aus den Reaktionslösungen, die nach der Vorschrift C.1. hergestellt wurden, füllte man 0.4 ml in ein NMR-Röhrchen. Die abgeschmolzenen Rohre wurden dann bei der jeweiligen Meßtemperatur thermostatisiert und zur NMR-Messung kurzzeitig entnommen. Die Isomerisierungen wurden über 2 bis 3 Halbwertszeiten verfolgt. Man bestimmte aus den Flächenintegralen der Signale das Verhältnis $\frac{6 + 7}{7}$ und trug den Logarithmus dieses Werts gegen die Zeit auf. Dies führte zu Geraden, aus deren Steigungen die Halbwertszeiten der Isomerisierungen $\tau_{1/2}$ leicht zu bestimmen waren.

Daraus wurden die Geschwindigkeitskonstanten k nach der Gleichung

$$k = \frac{0.69}{\tau_{1/2}} [\text{s}^{-1}] \quad (26)$$

berechnet, die man bei einer Reaktion erster Ordnung erhält. Abb. 18 (s. S. 99) zeigt als Beispiel die Isomerisierung des Kalium-trans-Anions 7 in der Reaktionslösung (THF) ohne Metall. Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte wurden mit der Formel (16) S. 92 berechnet.

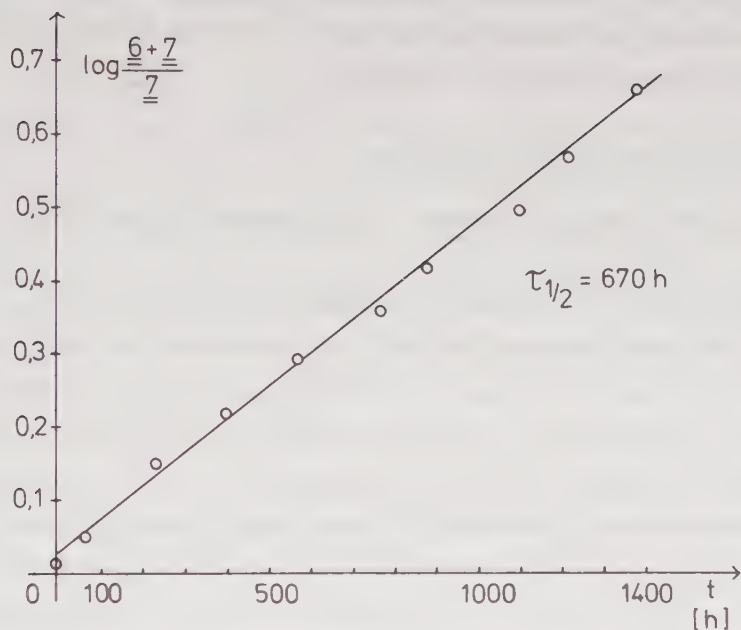


Abb. 18 Isomerisierung des Kalium-trans-Anions 7 (Reaktionslösung ohne Metall)

Die Bedingungen der photochemischen Isomerisierung sind auf S.66 angegeben.

Um bei der Protonenkatalyse das richtige Konzentrationsverhältnis Methanol/Salz zu erhalten, wurden 320 mg CH_3OH in 10 ml THF gelöst und aus dieser Lösung die entsprechende Menge mit einer Spritze entnommen.

Bei der Alkali-Katalyse gab man das Kalium bzw. die Natrium/Kalium-Legierung schon zur Darstellung der trans-Anionenlösung zu und beließ die Metalle während der Isomerisierung in der Reaktionslösung.

Im Falle der Cäsium-Katalyse stellte man zuerst das Natrium-Salz in Lösung dar, trennte das überschüssige Natrium ab und gab 2 Moläquivalente Cs (Merck, 99.98%) zu.

H. Darstellung der Diacylperoxide

1. 2,2,3-Triphenyl-cyclopropyl-trans-1-diacylperoxid (55)

a) 2,2,3-Triphenyl-cyclopropan-trans-1-carbonsäure (68)

Nach einer modifizierten Vorschrift von Staudinger et al.⁸⁵ wurden 15.0 g (77.5 mmol) Diphenyldiazomethan⁸⁶ und 30.0 g (170.0 mmol) Zimtsäureäthylester in 50 ml hochsiedendem Petroläther 20 h unter Rückfluß am Sieden gehalten. Anschließend zog man das Lösungsmittel ab, nahm den öligen Rückstand mit 100 ml Äthanol auf und gab Wasser dazu, bis kein Niederschlag mehr ausfiel und sich der überschüssige Zimtsäureester als Öl abgeschieden hatte. Nach Abtrennung des Öls wurde der Niederschlag abgenutscht und über CaCl_2 getrocknet. Die Ausbeute betrug 9.0 g (34%) Triphenylcyclopropan-carbonsäure-äthylester 69 vom Schmp. 96-98°C (Lit.⁸⁵: 93°C).

9.0 g (26.2 mmol) des Esters 69 wurden mit 150 ml 3 M äthanolischer KOH-Lösung 20 h auf 100°C erhitzt, dann zog man aus der Reaktionsmischung 50 ml Äthanol ab und säuerte mit Salzsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht und mit H_2O und CCl_4 gewaschen. Man erhielt 6.8 g (82%) der Säure 68 vom Schmp. 202-203°C (Lit.⁸⁵: 192°C).

b) Umsetzung der Säure 68 zum Peroxid 55

Das Peroxid 55 wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Walborsky und Chen^{65b} dargestellt. Eine Lösung von 5 ml 85 proz. H_2O_2 in 20 ml Äther wurde mit MgSO_4 getrocknet und auf 0°C abgekühlt. Diese

Lösung gab man langsam zu einer auf 0°C gekühlten Mischung von 4.15 g (21.6 mmol) N,N-Dicyclohexylcarbodiimid und 80 ml Äther. 6.5 g (20.7 mmol) Säure 68 wurden in 50 ml Äthylenchlorid gelöst und ebenfalls langsam zugetropft. Dabei fiel im Reaktionsgemisch ein Niederschlag aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde weitere 6 h bei 0°C gerührt. Dann bewahrte man den Kolben 16 h bei 0°C auf. Anschließend wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Methylenchlorid digeriert. Das CH₂Cl₂ gab man zum Filtrat und wusch die organische Phase nacheinander mit kalter gesättigter (NH₄)₂SO₄-, NaHCO₃- und NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Solvens erhielt man einen Rückstand, aus dem das Peroxid 55 durch Extraktion mit CH₂Cl₂ vom ebenfalls entstandenen Harnstoff abgetrennt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurde. Ausbeute: 4.0 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (Zers.).

IR (P): 1780 cm⁻¹ (-COO-)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.2 (d, J = 6.2 Hz, 1-H), 3.7 (d, J = 6.2 Hz, 3-H), 7.1 (mc, H₃₀)

C₄₄H₃₄O₄ (626.8) Ber. C 84.32 H 5.43

Gef. C 83.95 H 5.58

2. cis,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (63b)

a) cis,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropan-1-carbonsäure (70b)

70b wurde nach einer Vorschrift von Blachford und Orchin⁸⁷ hergestellt. Das nach dem Ansäuern erhaltene Rohprodukt hatte einen Schmp. von 154.5-156°C (Lit.⁸⁷: 155-157°C)

b) Umsetzung der Säure 70b zum Peroxid 63b

Die Darstellung des Peroxids erfolgte wie unter H.1.b beschrieben. Das durch Extraktion mit CH_2Cl_2 erhaltene Rohprodukt wurde aus Aceton/Petroläther umkristallisiert und ergab in 58 proz. Ausbeute das Peroxid 63b mit einem Schmp. von 131°C (Zers.).

IR (P): 1770 cm^{-1} (-COO-)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.3\text{--}2.5$ (m, 1-H), $2.9\text{--}3.4$ (m, 2-H und 3-H),
7.3 (mc, H_2O)

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (474.6) Ber. C 81.01 H 5.48
 Gef. C 81.02 H 5.40

3. trans,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (63a)

a) trans,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropan-1-carbonsäure (70a)

Die Säure wurde wiederum nach einer Vorschrift von Blachford und Orchin⁸⁷ dargestellt. Der Schmelzpunkt von 70a lag nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser bei $153\text{--}154^\circ\text{C}$ (Lit.⁸⁷: $154.5\text{--}155.5^\circ\text{C}$).

b) Umsetzung der Säure 70a zum Peroxid 63a

Die Herstellung des Peroxids 63a erfolgte wieder nach der unter H.1.b angegebenen Vorschrift, nur wurde diesmal die Säure in Äther gelöst und zugetropft. Man erhielt in 53 Proz. Ausbeute ein Rohprodukt vom Schmp. $109\text{--}110^\circ\text{C}$. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergab Kristalle mit dem Schmp. $112\text{--}113^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (P): 1770 cm^{-1} (-COO-)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.5$ (t, $J = 5.3\text{ Hz}$, 1-H), 3.1 (d, $J = 5.3\text{ Hz}$),
7.0 (mc, H_2O)

$C_{32}H_{26}O_4$ (474.6) Ber. C 81.01 H 5.48
Gef. C 81.19 H 5.69

I. Zersetzung der Peroxide

1. 2,2,3-Triphenyl-cyclopropyl-trans-1-diacylperoxid (55)

Analog zur Vorschrift von Walborsky^{65b} wurden 1.6 g (2.56 mmol) Peroxid 55 in 100 ml Benzol unter N_2 20 h auf 80°C erhitzt. Nach Beendigung der Zersetzung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Äther behandelt. Dabei ging das entstandene Hexadien neben geringen Mengen Harnstoff nicht in Lösung und konnte abgetrennt werden. Dieser Rückstand wurde wieder in Benzol aufgenommen, wobei sich der Harnstoff nicht löste und abfiltriert wurde. Abziehen des Benzols und Umkristallisation des Rückstands aus Aceton lieferte das Hexadien 62 mit einem Schmp. von 210-211°C.

UV (Dioxan): $\lambda_{max} = 260, 266$ (sh), 272 (sh) nm

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.7-3.9$ (m, H_2), 6.0-6.4 (m, H_2), 6.6-7.5 (m, H_{30})

$C_{42}H_{34}$ (537.7) Ber. C 93.68 H 6.32
Gef. C 93.68 H 6.28

2. Zersetzung der isomeren 2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxide 63a und 63b

a) cis,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (63b)

Die Zersetzung des Peroxids 63b erfolgte analog zu der unter I.1. beschriebenen Vorschrift. Man erhielt das Diastereomergemisch des Hexadiens 66a in einer Ausbeute von 28 Prozent. Umkristallisation aus Aceton/Methanol ergab Kristalle, die jedoch keinen

einheitlichen Schmelzpunkt zeigten. Trotzdem ergab die Analyse befriedigende Werte.

C₃₀H₂₆ (386.6) Ber. C 93.22 H 6.78
Gef. C 93.04 H 6.62

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther konnte das Diastereomerengemisch getrennt werden.

Diastereomeres I: Schmp.: 140-141°C

IR (P): 964 cm⁻¹ (trans-subst. Doppelbdg.)

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 258 (4.35), 285 (sh), 293 nm (3.6)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.9 (m, H₂), 6.2 (m, H₂), 7.15-7.35 (m, H₂₂)

Diastereomeres II: 142-143°C

IR (P): 973 cm⁻¹ (trans-subst. Doppelbdg.)

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 253 (4.33), 285 (sh), 293 nm (3.5)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.9 (m, H₂), 6.5 (m, H₂), 7.15-7.35 (m, H₂₂)

Die Schmelzpunkte und spektralen Daten stimmen mit den Werten der Diastereomeren völlig überein, die Sustmann⁸⁸ aus der Zersetzung der entsprechenden Perester erhalten hatte.

b) trans,trans-2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxid (63a)

Die Zersetzung des Peroxids 63a erfolgte wieder nach der unter I.1. beschriebenen Vorschrift. Es zeigte sich, daß das Diastereomerengemisch des gleichen Hexadiens 66a entstanden war wie bei der Zersetzung des cis,trans-Peroxids 63b. Ausbeute 29 Prozent.

3. Zersetzung zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten und der Selektivität

a) Bestimmung der Konkurrenzkonstanten

Analog zu den unter I.1. beschriebenen Zersetzungen in Benzol wurden 0.025 M Lösungen des cis,trans- und des trans,trans-Peroxids 63b bzw. 63a in absolutem Äthylbenzol bei 130°C zersetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Solvens am HV abgezogen und der Rückstand in wenig Benzol aufgelöst.

Die gaschromatographische Analyse der Hexadiene wurde am F 20 H der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Säule: 1 m Stahlsäule, 1% SE 30 auf Chromosorb, 210°C

Trärgas: H₂, 28 ml/min

Die Retentionszeit der Dimeren betrug 12 min, eine Trennung der Diastereomeren wurde unter diesen Bedingungen jedoch nicht beobachtet. Als Eichsubstanz diente 1,2,3,4-Tetraphenyl-benzol.

Die gaschromatographische Analyse der Cyclopropane erfolgte am Perkin-Elmer F 20 FID.

Säule: 2 m Stahlsäule, 15% Siliconöl XF 1150 auf Kieselgur, 190°C

Trärgas: N₂, 2.3 atü

Die Retentionszeit des cis-Diphenyl-cyclopropans betrug 5.5 min, die des trans-Isomeren 9.5 min. Sie wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert, die Eichsubstanz war α -Methylnaphthalin.

b) Bestimmung der Selektivität des Cyclopropylradikals

Zur Bestimmung der Selektivität des Diphenylcyclopropylradikals wurden analog zu der unter I.3.a beschriebenen Weise jeweils 0.025 M Lösungen des Peroxids 63b in absolutem Toluol, Äthylbenzol und Cumol bei 70°C zersetzt. Die quantitative Analyse der Hexadiene und Cyclopropane erfolgte ebenfalls wie unter I.3.a angegeben.

VI. Anhang

Die Kinetik der Deuterium-Äquilibration

Zunächst seien noch einmal die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die neun Anionen A bis J aufgeführt. Die Symbole A,B,...J stehen dabei für Konzentrationen; alle RG-Konstanten k_{TOPOM} , der Kürze wegen k geschrieben, wurden als identisch angenommen.

$$\frac{dA}{dt} = -2kA + kB + kJ$$

$$\frac{dB}{dt} = + kA -2kB + kC$$

$$\frac{dC}{dt} = + kB -2kC + kD$$

$$\frac{dD}{dt} = + kC -2kD + kE$$

$$\frac{dE}{dt} = + kD -2kE + kF$$

$$\frac{dF}{dt} = + kE -2kF + kG$$

$$\frac{dG}{dt} = + kF -2kG + kH$$

$$\frac{dH}{dt} = + kG -2kH + kJ$$

$$\frac{dJ}{dt} = + kA + kH -2kJ$$

Die Matrix-Schreibweise dieser Differentialgleichungen lautet

$$d \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ J \end{bmatrix} \frac{1}{dt} = k \cdot \begin{bmatrix} -2 & 1 & & & & & & 1 \\ & 1 & -2 & 1 & & & & & \\ & & 1 & -2 & 1 & & & & \\ & & & 1 & -2 & 1 & & & \\ & & & & 1 & -2 & 1 & & \\ & & & & & 1 & -2 & 1 & \\ & & & & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & & & & 1 & -2 & 1 \\ 1 & & & & & & & & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ J \end{bmatrix}$$

oder in allgemeiner Formulierung

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (1)$$

$\vec{Y}$ ist ein zeitabhängiger Vektor im 9-dimensionalen Konzentrationsraum und $\mathbf{M}$ die obige Matrix.

Für die Lösung solcher Systeme linearer, homogener Differentialgleichungen eignet sich folgender Ansatz⁴³⁻⁴⁵

$$\vec{Y} = \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \quad (2)$$

wird also in einen zeitunabhängigen Vektor $\vec{X}$ und ein zeitabhängiges Glied $e^{\lambda t}$ separiert; λ ist ein Parameter.

Die Ableitung von (2) nach der Zeit lautet:

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = \vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} \quad (3)$$

Gleichsetzen von (1) und (3) ergibt:

$$\vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (4)$$

Durch Einsetzen von (2) in (4) erhält man

$$\vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \quad (5)$$

$$\text{bzw.} \quad \vec{X} \cdot \lambda = \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X}$$

und durch Umformen von (5)

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{M} - \lambda \cdot \mathbf{E}) \vec{X} = 0 \quad (6)$$

Somit hat man die Differentialgleichungen (1) in ein System von linearen, homogenen Gleichungen (6) überführt. $\mathbf{E}$ ist die Einheitsmatrix. Gleichungen dieses Typs werden Säkulargleichungen genannt.

Die explizite Schreibweise dieser Bestimmungsgleichungen für die Komponenten X_i ($i = 1$ bis 9) des Vektors $\vec{X}$ lautet folgendermaßen (k als ein allen Gliedern der Matrix gemeinsamer Faktor wurde weggelassen):

$$\begin{array}{rcl}
 -(2+\lambda)x_1 + x_2 & & 0 \\
 +x_1 - (2+\lambda)x_2 + x_3 & & 0 \\
 +x_2 - (2+\lambda)x_3 + x_4 & & 0 \\
 +x_3 - (2+\lambda)x_4 + x_5 & & 0 \\
 +x_4 - (2+\lambda)x_5 + x_6 & & 0 \\
 +x_5 - (2+\lambda)x_6 + x_7 & & 0 \\
 +x_6 - (2+\lambda)x_7 + x_8 & & 0 \\
 +x_7 - (2+\lambda)x_8 + x_9 & & 0 \\
 +x_8 - (2+\lambda)x_9 & & 0 \\
 +x_1 & & 0
 \end{array}$$

Gleichungen (6a)

Wie bei Problemen dieser Art üblich, erhält man nicht-triviale Lösungen für die x_i -Werte nur dann, wenn die Determinante verschwindet, also

$$|M - \lambda E| = 0 \quad (7)$$

wird.

Normalerweise werden Probleme dieser Art durch Diagonalisierung der entsprechenden Matrizen mit dem Computer gelöst, doch sei hier der Rechengang kurz veranschaulicht.

Die obige Determinante ergibt ausformuliert:

$$\begin{vmatrix} -(\lambda+2) & 1 & & & & & & & 1 \\ & 1 & -(\lambda+2) & & & & & & \\ & & 1 & -(\lambda+2) & & & & & \\ & & & 1 & -(\lambda+2) & & & & \\ & & & & 1 & -(\lambda+2) & & & \\ & & & & & 1 & -(\lambda+2) & & \\ & & & & & & 1 & -(\lambda+2) & \\ & & & & & & & 1 & -(\lambda+2) \\ 1 & & & & & & & & 1 & -(\lambda+2) \end{vmatrix} = 0$$

In allen leer gebliebenen Positionen ist eine 0 zu denken.

Auflösung der Säkulardeterminanten führt zu einer Gleichung neunten Grades in λ ⁴⁶:

$$2 - 9 \cdot (\lambda+2) + 30 \cdot (\lambda+2)^3 - 27 \cdot (\lambda+2)^5 + 9 \cdot (\lambda+2)^7 - (\lambda+2)^9 = 0$$

umgeformt ergibt sich:

$$-\lambda (\lambda+3)^2 \cdot [(\lambda+2)^3 - 3 \cdot (\lambda+2) + 1]^2 = 0$$

Mit dem Euler'schen Satz: $\alpha^3 - 3\alpha + 1 = 0$ findet man die 9 Lösungen für λ_k ($k = 1$ bis 9):

$$\lambda_1 = 0$$

$$\lambda_2 = \lambda_3 = -3$$

$$\lambda_4 = \lambda_5 = -2 + 2\cos\frac{2\pi}{9} = -0.4679$$

$$\lambda_6 = \lambda_7 = -2 + 2\cos\frac{4\pi}{9} = -1.6527$$

$$\lambda_8 = \lambda_9 = -2 + 2\cos\frac{8\pi}{9} = -3.8794$$

Einsetzen dieser Eigenwerte in die Säkulargleichungen (6a) führt zu den Komponenten x_{ik} der Eigenvektoren $\vec{x}_k$. Damit lassen sich die $\vec{x}_k$ bis auf einen allen ihren Komponenten gemeinsamen Faktor C_k , welcher der Integrationskonstanten entspricht, bestimmen.

Anhand einiger Beispiele sei die Ermittlung der Vektorkomponenten aufgezeigt. Die Berechnung der C_k unter Berücksichtigung der Randbedingungen erfolgt anschließend.

Mit dem Eigenwert $\lambda_1 = 0$ findet man für alle $x_{i1} = C_1$. Der Eigenvektor hat also folgendes Aussehen:

$$\vec{x}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \cdot C_1$$

Für $\lambda_2 = \lambda_3 = -3$ läßt sich (6a) nur in Abhängigkeit von zwei willkürlichen Faktoren C_2 und C_3 lösen. Setzt man $x_{12} = C_2$ und $x_{23} = C_3$, dann liefert die erste Gleichung von (6a):

$$-(2-3) C_2 + C_3 + x_{9k} = 0$$

bzw.
$$x_{9k} = -C_2 - C_3$$

Die letzte Gleichung von (6a) ergibt:

$$C_2 + x_{8k} - (2-3) (-C_2 - C_3) = 0$$

$$x_{8k} = C_3$$

Weiteres Einsetzen führt zu den restlichen Komponenten.

Man findet als allgemeine Lösung für den Eigenvektor $\vec{X}_k$ ($k = 2, 3$):

$$\vec{X}_{k(k=2,3)} = \begin{bmatrix} c_2 \\ c_3 \\ -c_2 - c_3 \\ c_2 \\ c_3 \\ -c_2 - c_3 \\ c_2 \\ c_3 \\ -c_2 - c_3 \end{bmatrix}$$

Dieser Eigenvektor läßt sich als Kombination zweier Eigenvektoren darstellen:

$$\vec{X}_k \text{ (k=2,3)} = \vec{X}_2 + \vec{X}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \cdot c_2 + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \cdot c_3$$

Einsetzen des Eigenwerts $\lambda_4 = \lambda_5 = -2 + 2\cos\frac{2\pi}{9}$ in die Gleichungen (6a) führt unter der Berücksichtigung des Euler'schen Satzes und mit $\alpha_1 = 2\cos\frac{2\pi}{9}$ zu den Komponenten der Eigenvektoren $\vec{X}_4$ und $\vec{X}_5$.

$$\vec{X}_4 = \begin{bmatrix} -1 \\ -\alpha_1 \\ 1-\alpha_1^2 \\ 1-\alpha_1 \\ \alpha_1-1 \\ \alpha_1^2-1 \\ \alpha_1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot c_4 \quad \vec{X}_5 = \begin{bmatrix} 1 \\ \alpha_1^2-1 \\ \alpha_1-1 \\ 1-\alpha_1 \\ 1-\alpha_1^2 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \cdot c_5$$

Die Eigenvektorenpaare $\vec{X}_6$ und $\vec{X}_7$, bzw. $\vec{X}_8$ und $\vec{X}_9$ lauten analog.

An die Stelle von α_1 tritt lediglich $\alpha_2 = 2\cos\frac{4\pi}{9}$ und $\alpha_3 = 2\cos\frac{8\pi}{9}$. Außerdem werden die Integrationskonstanten mit C_6 und C_7 , bzw. C_8 und C_9 angegeben.

Die Summe der neun Eigenvektoren ist nun der allgemeine Vektor $\vec{X}$:

$$\vec{X} = \sum_{k=1}^9 \vec{X}_k \quad (7)$$

Eingesetzt in den Lösungssatz (2)

$$\vec{Y} = \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \quad (8)$$

erhält man die allgemeine Lösung

$$\vec{Y} = \sum_{k=1}^9 \vec{X}_k \cdot e^{\lambda_k t} \quad (9)$$

Die ausführliche Schreibweise für (9), und damit die angestrebte Lösung für die Komponenten A bis J des Vektors $\vec{Y}$, ist auf der folgenden Seite wiedergegeben (Gleichungen 10).

Die Geschwindigkeitskonstante k , die ja bei der Berechnung der Eigenwerte λ_k als ein allen Gliedern gemeinsamer Faktor weggelassen werden konnte, wurde jetzt wieder eingeführt; α_1 , α_2 und α_3 s. oben.

Eine einzelne Komponente des Vektors $\vec{Y}$, z.B. A, die ja die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration des Anions A darstellt, wird also durch die Linearkombination aller ersten Komponenten der neun Eigenvektoren $\vec{X}_k$ beschrieben.

Um zu den endgültigen RG-Gleichungen für die Anionen A bis J zu gelangen, sind nun noch die Integrationskonstanten C_k ($k = 1$ bis 9) aus den Anfangs- und Endbedingungen zu bestimmen.

Da bei $t = \infty$, d.h. bei völliger Äquilibration, die Konzentration der Anionen A bis J $\frac{1}{9}$ der Anfangskonzentration A_0 beträgt, ist

$$C_1 = \frac{A_0}{9}$$

Dies kann man den Gleichungen (10) entnehmen

$$\begin{aligned}
 \vec{y} &= \vec{x}_1 + \vec{x}_2 + \vec{x}_3 + \vec{x}_4 + \vec{x}_5 \\
 \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ J \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + C_1 \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} + C_2 \cdot e^{-3kt} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} + C_3 \cdot e^{-3kt} \cdot \begin{bmatrix} -1 \\ -a_1 \\ 1-a_1^2 \\ 1-a_1 \\ a_1-1 \\ a_1^2-1 \\ a_1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + C_4 \cdot e^{(-2+a_1)kt} \cdot \begin{bmatrix} a_1 \\ a_1^2-1 \\ a_1-1 \\ 1-a_1 \\ 1-a_1^2 \\ -a_1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + C_5 \cdot e^{(-2+a_1)kt} \\
 &= \vec{x}_6 + \vec{x}_7 + \vec{x}_8 + \vec{x}_9 \\
 &+ C_6 \cdot e^{(-2+a_2)kt} \cdot \begin{bmatrix} -1 \\ -a_2 \\ 1-a_2^2 \\ 1-a_2 \\ a_2-1 \\ a_2^2-1 \\ a_2 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + C_7 \cdot e^{(-2+a_2)kt} \cdot \begin{bmatrix} a_2 \\ a_2^2-1 \\ a_2-1 \\ 1-a_2 \\ 1-a_2^2 \\ -a_2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + C_8 \cdot e^{(-2+a_3)kt} \cdot \begin{bmatrix} a_3 \\ a_3^2-1 \\ a_3-1 \\ 1-a_3 \\ 1-a_3^2 \\ -a_3 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + C_9 \cdot e^{(2+a_3)kt}
 \end{aligned}$$

Gleichungen (10)

Die Konstanten C_2 bis C_9 erhält man aus den Gleichungen (10), indem man die Anfangsbedingungen ($t = 0$, $A = A_0$, $B = C = D = E = F = G = H = J = 0$) berücksichtigt. Dies führt zu den Gleichungen (11), die auf der nächsten Seite wiedergegeben sind.

Aus den Gleichungen I + IV + VII (s. nächste Seite), folgt:

$$A_0 = 3C_1 + 3C_2$$

und mit $C_1 = \frac{A_0}{9}$:

$$C_2 = \frac{2A_0}{9}$$

Aus II + V + VIII ergibt sich:

$$0 = 3C_1 + 3C_3$$

und mit $C_1 = \frac{A_0}{9}$:

$$C_3 = -\frac{A_0}{9}$$

Damit lautet VIII: $C_4 + C_6 + C_8 = 0$

und IX: $C_5 + C_7 + C_9 = 0$

Unter Berücksichtigung auch der anderen Teilgleichungen von (11) findet man ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0$!):

$$C_5 = \alpha_1 \cdot \frac{A_0}{9}$$

$$C_7 = \alpha_2 \cdot \frac{A_0}{9}$$

$$C_9 = \alpha_3 \cdot \frac{A_0}{9}$$

und $C_4 = (1 - \frac{1}{\alpha_1}) \cdot \frac{A_0}{9}$ $C_6 = (1 - \frac{1}{\alpha_2}) \cdot \frac{A_0}{9}$ $C_8 = (1 - \frac{1}{\alpha_3}) \cdot \frac{A_0}{9}$

Somit ist das formalkinetische Problem, die Ermittlung der zeitlichen Konzentrationsabhängigkeit für die Anionen A-J gelöst.

Da man beim Einsetzen der Konstanten C_1 - C_9 in die Gleichungen (10) zu einer umfangreichen Formelsammlung kommt, wenn man die Lösungen für alle Anionen A bis J aufschreibt, sollen nur diejenigen Gleichungen angegeben werden, die für die Bestimmung der RG-Konstanten

$$\begin{aligned}
 \text{I} \quad A_O &= C_1 + C_2 & - & C_4 + \alpha_1 \cdot C_5 - & C_6 + \alpha_2 \cdot C_7 - & C_8 + \alpha_3 \cdot C_9 \\
 \text{II} \quad O &= C_1 & + C_3 - \alpha_1 \cdot & C_4 + (\alpha_1^2 - 1)C_5 - & \alpha_2 \cdot C_6 + (\alpha_2^2 - 1)C_7 - \alpha_3 \cdot C_8 + (\alpha_3^2 - 1)C_9 \\
 \text{III} \quad O &= C_1 - C_2 - C_3 & + (1 - \alpha_1^2)C_4 + (\alpha_1 - 1) \cdot C_5 + & (1 - \alpha_2^2) \cdot C_6 + (\alpha_2 - 1)C_7 + (1 - \alpha_3^2)C_8 + (\alpha_3 - 1)C_9 \\
 \text{IV} \quad O &= C_1 + C_2 & + (1 - \alpha_1)C_4 + (1 - \alpha_1)C_5 + (1 - \alpha_2) \cdot C_6 + (1 - \alpha_2)C_7 + (1 - \alpha_3) \cdot C_8 \\
 \text{V} \quad O &= C_1 & + C_3 + (\alpha_1 - 1)C_4 + (1 - \alpha_1^2)C_5 + (\alpha_2 - 1) \cdot C_6 + (1 - \alpha_2^2)C_7 + (\alpha_3 - 1) \cdot C_8 + (1 - \alpha_3^2)C_9 \\
 \text{VI} \quad O &= C_1 - C_2 - C_3 & + (\alpha_1^2 - 1)C_4 - \alpha_1 \cdot C_5 + (\alpha_2^2 - 1)C_6 - \alpha_2 \cdot C_7 + (\alpha_3^2 - 1)C_8 - \alpha_3 \cdot C_9 \\
 \text{VII} \quad O &= C_1 + C_2 & + \alpha_1 \cdot C_4 - & C_5 + \alpha_2 \cdot C_6 - & C_7 + \alpha_3 \cdot C_8 - & C_9 \\
 \text{VIII} \quad O &= C_1 & + C_3 + & C_4 & + & C_6 & + & C_8 & + & C_9 \\
 \text{IX} \quad O &= C_1 - C_2 - C_3 & + & C_5 & + & C_7 & + & C_9
 \end{aligned}$$

Gleichungen (11)

k_{TOPOM} aus der D-Äquilibrierung wesentlich sind. So erhält man für das zu Beginn der Topomerisierung ausschließlich vorhandene trans-Anion A:

$$A = \frac{A_0}{9} + \frac{2A_0}{9} e^{-3kt} + \left[-\left(1 - \frac{1}{2\cos\frac{2\pi}{9}}\right) \frac{A_0}{9} + \left(2\cos\frac{2\pi}{9}\right)^2 \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{(-2+2\cos\frac{2\pi}{9}) \cdot kt} \\ + \left[-\left(1 - \frac{1}{2\cos\frac{4\pi}{9}}\right) \frac{A_0}{9} + \left(2\cos\frac{4\pi}{9}\right)^2 \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{(-2+2\cos\frac{4\pi}{9}) \cdot kt} \\ + \left[-\left(1 - \frac{1}{2\cos\frac{8\pi}{9}}\right) \frac{A_0}{9} + \left(2\cos\frac{8\pi}{9}\right)^2 \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{(-2+2\cos\frac{8\pi}{9}) \cdot kt}$$

Gleichung (12)

Da die Dublett-Konzentration der Summe der Anionen A und H entspricht, benötigt man die Gleichung für $A + H$ ($\alpha_1 = 2\cos\frac{2\pi}{9}$, $\alpha_2 = 2\cos\frac{4\pi}{9}$ und $\alpha_3 = 2\cos\frac{8\pi}{9}$):

$$\text{Dublett} \hat{=} A + H = \frac{2A_0}{9} + \frac{A_0}{9} e^{-3kt} + \frac{A_0}{9} \alpha_1^2 \cdot e^{(-2+\alpha_1)kt} \\ + \frac{A_0}{9} \alpha_2^2 \cdot e^{(-2+\alpha_2)kt} \\ + \frac{A_0}{9} \alpha_3^2 \cdot e^{(-2+\alpha_3)kt}$$

Gleichung (13)

Die absolute Dublett-Konzentration ist jedoch experimentell schwer zugänglich. Wir bestimmten deshalb die Konzentration des Dubletts in Bezug auf die Gesamtkonzentration Dublett + Triplet. Dieses Verhältnis Dublett/Triplett+Dublett entspricht bei Beginn der Reaktion Gleichung (14):

$$\frac{A+H}{A_0} \hat{=} \frac{2}{9} + \frac{1}{9} e^{-3kt} + \frac{\alpha_1^2}{9} \cdot e^{(-2+\alpha_1)kt} + \frac{\alpha_2^2}{9} \cdot e^{(-2+\alpha_2)kt} + \frac{\alpha_3^2}{9} \cdot e^{(-2+\alpha_3)kt}$$

Gleichung (14)

Den gesuchten Ausdruck $\frac{A+H}{A_0-J} \hat{=} \frac{\text{Dublett}}{\text{Dublett}+\text{Triplet}}$ erhielten wir durch

Multiplikation von Gleichung (14) mit dem Ausdruck $\frac{A_0}{A_0 - J}$:

$$\frac{A+H}{A_0 - J} = \frac{A+H}{A_0} \cdot \frac{A_0}{A_0 - J}$$

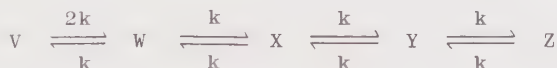
Explizit ergibt Gleichung (15):

$$\frac{\text{Dublett}}{\text{Dublett+Triplet}} \hat{=} \frac{A+H}{A_0 - J} =$$

$$= \left[\frac{2}{9} + \frac{1}{9} \cdot e^{\lambda_2 kt} + \frac{\alpha_1^2}{9} \cdot e^{\lambda_4 kt} + \frac{\alpha_2^2}{9} \cdot e^{\lambda_6 kt} + \frac{\alpha_3^2}{9} \cdot e^{\lambda_8 kt} \right] \cdot \frac{1}{\frac{8}{9} + \frac{1}{9} [-e^{\lambda_2 kt} + \alpha_1 \cdot e^{\lambda_4 kt} + \alpha_2 \cdot e^{\lambda_6 kt} + \alpha_3 \cdot e^{\lambda_8 kt}]}$$

Damit stellt die Gleichung (15) diejenige Lösung dar, die es gestattet, aus der experimentell meßbaren Geschwindigkeit der Deuterium -Äquilibrierung die RG-Konstante k_{TOPOM} zu ermitteln.

Abschließend sei noch erwähnt, daß es ein zweites mathematisches Schema zur Lösung der D-Äquilibrierungskinetik gibt. Berücksichtigt man die Symmetrie im Gleichgewichtssystem der neun Isomeren A bis J (s. Abb. 8 auf S. 50), dann kann man das kinetische Problem auf fünf Komponenten reduzieren:



V (und entsprechend W, X, Y und Z) kann dabei prinzipiell jedes Anion A bis J aus Abb. 8 darstellen, die Symmetrie des mathematischen Systems steht also in keinem Zusammenhang mit der Symmetrie des Moleküls.

Wir haben auch diese Alternative durchgerechnet und das gleiche Ergebnis wie bei der Berechnung des Neunersystems erhalten.

Zusammenfassung

- 1.1. Die Reaktion der syn- und anti-9-substituierten cis-Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-triene 9 bzw. 8 mit Alkalimetallen oder Radikalanionen zum cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanon (7) läuft nicht über die cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylanionen 10 und 11 ab. Damit ließ sich erneut bestätigen, daß 1-H-substituierte Cyclopropylanionen nicht zu den isomeren Allylanionen öffnen. Die wahrscheinlichste Alternative ist das intermediäre Auftreten eines Radikalanions 31b, das unter Austritt eines Substituenten ($\text{Cl}^\ominus$, $\text{Br}^\ominus$, $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$) aus der 9-Stellung stereospezifisch zum trans-Anion 7 öffnet. (S.9-24)
2. Die Isolierung kristalliner Salze des cis,cis,cis,trans-[9]-Annulenans (7) machte Untersuchungen zur Stabilität dieser Verbindung möglich. Sowohl konformative als auch konfigurative Veränderungen des Anions 7 konnten NMR-spektroskopisch beobachtet und quantitativ vermessen werden. (S. 24-28)
3. Die Konformationsänderung, d.h. die Topomerisierung von 7, wurde mit drei unabhängigen Methoden über einen Temperaturbereich von 110°C verfolgt: Kinetik der Deuterium-Äquilibrierung bei 27° und 33°C, Sättigungsübertragung bei 61° und 62°C sowie Linienformanalyse des Hochtemperaturspektrums zwischen 89° und 139°C. Dabei wurde zur quantitativen Auswertung der Deuterium-Äquilibrierung die Formalkinetik eines Systems von neun reversiblen Folgereaktionen gelöst. Aus der so bestimmten Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde die Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger = 23.3 \text{ kcal/mol}$) und die Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = -1 \text{ Clausius}$) der Topomerisierung ermittelt. (S. 28-53)

4. Die Konfigurationsänderung, d.h. die Isomerisierung des trans-Anions 7 zum all-cis-Anion 6, wurde unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Zwei mögliche Arten der katalytischen Beschleunigung dieser Reaktion konnten genauer untersucht werden: Die Protonen- und die Alkalimetall-Katalyse. Auch eine photochemische Isomerisierung ließ sich nachweisen. Für die Freie Aktivierungsenthalpie der thermischen Isomerisierung wurde ein unterer Grenzwert von $\Delta H^\ddagger = 34.8 \text{ kcal/mol}$ gefunden. Da der Übergangszustand der Isomerisierung mit der lokalisierten negativen Ladung einer Kekulé-Struktur des trans-Anions 7 ziemlich nahe kommt, sollte dieser $\Delta H^\ddagger$ -Wert zugleich eine untere Grenze für die Resonanzenergie des Systems markieren. Die ungünstige Ladungslokalisierung im Übergangszustand und die demgegenüber vorteilhafte Delokalisierung im Grundzustand sind letztlich auch die Ursachen für die außergewöhnliche Stabilität des trans-Anions 7. (S. 58-70)

- II.1. Erzeugt man geeignet substituierte Cyclopropylradikale, dann konkurriert die Ringöffnung erfolgreich mit Radikalabfangreaktionen. So ließen sich aus den 2,3-Di- bzw. 2,2,3-Triphenylcyclopropylradikalen Ringöffnungsprodukte in Ausbeuten bis zu 38 Prozent isolieren. (S. 70-76)
2. Bei der Zersetzung der cis- bzw. trans-2,3-Diphenyl-cyclopropyl-1-diacylperoxide 63a und 63b, die primär zu den Cyclopropylradikalen 64a und 64b führt, erhielt man aus beiden Radikalen das gleiche Produkt, ein Diastereomeregemisch des trans,trans-Hexa-1,5-diens 66a. Die Isomerisierung der aus der Ringöffnung entstehenden Allylradikale 65a, 65b und 65c zum stabilsten Allylradikal 65a ist somit unter den Reaktionsbedingungen (80° - 150°C) schneller als die Dimerisierung, so daß eine Aussage zur Stereochemie der Cyclopropylradikalringöffnung nicht möglich war. (S. 74-77)

Literaturverzeichnis

1. F.Sondheimer und R.Wolovsky, J.Amer.Chem.Soc. 84, 260 (1962)
2. J.Thiele, Chem.Ber. 33, 666 (1900)
3. E.Hückel, Z.Phys. 70, 204 (1931)
4. Übersichtsartikel: a F.Sondheimer, Accounts Chem.Res. 5, 81 (1972)
b J.F.M.Oth, Pure Appl.Chem. 25, 573 (1971)
5. G.Binsch, Naturwissenschaften 60, 369 (1973) und dort zit.Lit.
6. S.L.Altmann, Proc.Roy.Soc. A 298, 184 (1967)
7. W.v.E.Doering und W.R.Roth, Angew.Chem. 75, 27 (1963)
8. A.T.Balaban und D.Farcasiu, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1958 (1967)
9. G.Binsch, E.L.Eliel und H.Kessler, Angew.Chem. 83, 618 (1971)
10. A.E.Beezer, C.T.Mortimer, H.O.Springall, F.Sondheimer und R.Wolovsky, J.Chem.Soc. 1965, 216
11. J.M.Gilles, J.F.M.Oth, E.P.Woo und F.Sondheimer, J.Chem.Soc. B, 1971, 2177
12. J.F.M.Oth, G.Anthoine und J.M.Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6265
13. G.Schröder, G.Plinke, D.M.Smith und J.F.M.Oth, Angew.Chem. 85, 350 (1973)
14. T.J.Katz und P.J.Garrat, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2852 (1963);
86, 5194 (1964)
15. E.A.Lalancette und R.E.Benson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2853 (1963);
87, 1941 (1965)
16. G.Boche, D.Martens und W.Danzer, Angew.Chem. 81, 1003 (1969)
17. S.Masamune, K.Hojo, K.Hojo, G.Bingam und D.L.Rabenstein, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4966 (1971)
18. Von Radlick wurde ebenfalls ein Anion mit 10 π -Elektronen dargestellt: Das 1,5-Methano-cyclononatetraenyl-Anion: P.Radlick und W.Rosen, J.Amer.Chem.Soc. 86, 346 (1966)
19. a R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969)
b R.B.Woodward und R.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 87, 395 (1965)
20. D.Martens, Dissertation, Universität München 1974
21. Eine Zusammenfassung über die neuesten Ergebnisse zu diesem Reaktionstyp findet man bei B.J.Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, S. 51, Pergamon Press 1974
22. H.M.Walborsky, F.J.Impastato und A.E.Young, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3283 (1964)
23. a G.Szeimies und G.Boche, Angew.Chem. 83, 979 (1971)
b M.J.S.Dewar, Fortschr.Chem.Forsch. 23, 1 (1971)
c E.Haselbach, Helv.Chim.Acta, 54, 2257 (1971)

- d D.T.Clark und D.B.Adams, *Nature*, 233, Phys.Sc. 121 (1971)
e P.Merlet, S.D.Peyerimhoff, R.J.Buenker und S.Shih,
J.Amer.Chem.Soc. 96, 959 (1974)
24. C.P.Lewis und M.Brookhart, J.Amer.Chem.Soc. 97, 651 (1975)
25. G.L.Closs, R.A.Moss und J.J.Coyle, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4985 (1962)
26. G.Boche, H.Böhme und D.Martens, *Angew.Chem.* 81, 565 (1969)
27. H.Weber, Diplomarbeit, Universität München 1972
28. T.J.Katz und P.J.Garrat, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4877 (1964)
29. K.Kitatani, T.Hiyama und H.Nozaki, J.Amer.Chem.Soc. 97, 949 (1975)
30. P.Radlick und W.Fenical, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1560 (1969)
31. L.A.Paquette, M.J.Broadhurst, L.K.Read und J.Clardy,
J.Amer.Chem.Soc. 95, 4639 (1973)
32. a R.Rieke, M.Ogliaruso, R.McClung und S.Winstein, J.Amer.Chem.
Soc. 88, 4729 (1966)
b T.J.Katz und C.Talcott, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4732 (1966)
c M.Ogliaruso, R.Rieke und S.Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 88,
4731 (1966)
33. a M.Ogliaruso und S.Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5290 (1967)
b M.Ogliaruso, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7490 (1970)
34. R.C.Haddon, J.Amer.Chem.Soc. 97, 3608 (1975)
35. N.L.Bauld, C.-S.Chang und F.R.Farr, J.Amer.Chem.Soc. 94,
7164 (1972)
36. a U.Schöllkopf, *Angew.Chem.* 80, 603 (1968)
b C.H.DePuy, *Accounts Chem.Res.* 1, 33 (1968)
37. Übersichtsartikel: A.G.Anastassiou, *Accounts Chem.Res.* 5, 281
(1972)
38. E.Vogel und H.D.Roth, *Angew.Chem.* 76, 145 (1964); Übersichts-
artikel: E.Vogel, *Chimia* 22, 21 (1968)
39. Als Beispiel sei die Topomerisierung des (CH)₁₀-Isomeren Hypo-
strophen genannt: J.S.McKennis, L.Brener, J.S.Ward und R.Pettit,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 4957 (1971)
40. H.M.Fales, G.W.A.Milne und R.S.Nicholson, *Analytical Chem.* 43,
1785 (1971)
41. Diese Methode eignet sich besonders für quantitative Bestimmun-
gen, da Spaltprodukte nur in geringem Umfang auftreten. Allge-
meines: M.S.B.Munson und F.H.Field, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2621
(1966). Herrn Dr.M.Schneider, Technische Universität München,
danken wir für die Aufnahme der Spektren.

42. U.W. gibt es zwei Beispiele jüngerem Datums, die auf ähnliche Weise behandelt wurden: A.B.ter Borg, H.Kloosterziel und N.van Meurs, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 82, 717 (1963) und M.J.Goldstein und M.S.Benzon, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7149 (1972)
43. A.Rakowski, Z.Phys.Chem. 57, 321 (1907)
44. B.J.Zwolinsky und H.Eyring, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2702 (1947)
45. F.A.Matsen und J.L.Franklin, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3337 (1950)
46. Bei der Auflösung dieser Gleichung und bei einigen anderen mathematischen Problemen stand uns Herr Professor Dr. L.Bieberbach hilfreich zur Seite. Wir möchten Herrn Prof.Bieberbach sehr dafür danken.
47. Dynamic nuclear resonance spectroscopy, ed. by L.M.Jackman and F.A.Cotton, Academic Press, New York 1975
48. Ein Beispiel für einen solchen Prozess ist die Topomerisierung eines Allylanions⁴⁹.
49. G.Boche, H.U.Wagner und D.Martens, J.Amer.Chem.Soc., im Druck
50. Herrn Professor Dr.G.Binsch sind wir für wertvolle Hinweise und die Überlassung des Programms "DNMR II" sehr dankbar.
51. S.Forsén und R.A.Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 2892 (1963);
J.Chem.Phys. 40, 1189 (1964)
52. F.A.L.Anet und A.J.R.Bourn, J.Amer.Chem.Soc. 89, 760 (1967)
53. A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, S. 530, University Press Oxford 1961; Herrn Professor Binsch möchten wir auch hier für Hinweise und Diskussionen sehr danken.
54. Herrn Doz.Dr.R.Knorr sei für seine hierbei geleistete Unterstützung herzlich gedankt.
55. E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung, S. 235, Verlag Chemie, Weinheim 1968
56. K.J.Laidler, Reaction Kinetics, Vol.1, Pergamon 1963
57. D.Martin, A.Weise und H.-J.Niclas, Angew.Chem. 79, 340 (1967)
58. a G.Levin, T.A.Ward und M.Szwarc, J.Amer.Chem.Soc. 96, 270 (1974)
b T.A.Ward, G.Levin und M.Szwarc, J.Amer.Chem.Soc. 97, 258 (1975)
59. A.G.Anastassiou und E.Reichmannis, Angew.Chem. 86, 784 (1974)
60. Andere Faktoren, wie Filterwirkung des Kühlsystems und Intensität der Lampe, wurden nicht näher untersucht.
61. J.G.Calvert und J.N.Pitts, Photochemistry, S. 502, Wiley 1967
62. H.C.Longuet-Higgins und E.W.Abrahamson, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2045 (1965)
63. M.J.S.Dewar, Angew.Chem. 83, 859 (1971)

64. G.Boche und G.Szeimies, Angew.Chem. 83, 978 (1971)
65. a P.J.Krusic, J.P.Jenson und J.K.Koçhi, J.Amer.Chem.Soc. 91, 4566 (1969)
b H.M.Walborsky und J.C.Chen, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7573 (1970)
c G.Wittig, V.Rautenstrauch und F.Wingler, Tetrahedron Suppl. 7, 189 (1965)
66. G.Greig und J.C.J.Thynne, Trans.Farad.Soc. 62, 3338 (1966);
Trans.Farad.Soc. 63, 1369 (1967)
67. J.C.Chen untersuchte unabhängig die Zersetzung des Diacylperoxids 63b, ohne Angaben über die Stereochemie des erhaltenen Hexadiens zu machen: Tetrahedron Lett. 1971, 3669
68. L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen Ltd., London 1958
69. D.Schneider, geplante Dissertation Universität München; zum Vergleich mit trans-substituierten Olefinen siehe auch Lit. 70, mit cis-substituierten Olefinen Lit. 71.
70. L.Skatteboel und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4085 (1958)
71. L.D.Bergelson, V.A.Vaver, L.I.Barsukow und M.M.Shem'yakin, Bl. Acad.Sci.USSR,Chem.Div. 1963, 963
72. Zur Konfigurationsstabilität von Allylradikalen:
a R.J.Crawford, J.Hamelin und B.Strehlke, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3810 (1971)
b C.Walling und W.Thaler, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3877 (1961)
73. S.Sustmann und C.Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1972, 4765
74. W.A.Pryor, Free Radicals, McGraw-Hill, New York 1966
75. W.Bunge, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd.I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959
76. Zu Carbenreaktionen in Zweiphasensystemen siehe:
a E.V.Dehmlow, Angew.Chem. 86, 187 (1974)
b J.Dockx, Synthesis 1973, 441
77. M.Makosza und M.Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659
78. S.D.Ross und M.Finkelstein, J.Amer.Chem.Soc. 79, 6547 (1957)
79. Auch Tri-n-butylamin ist als Katalysator verwendbar⁸⁰. Die Ausbeuten sind in diesem Fall etwas schlechter, allerdings läßt sich nach Beendigung der Reaktion eine bessere Phasentrennung erzielen.
80. a K.Isagawa, Y.Kimura und S.Kwon, J.Org.Chem. 39, 3171 (1974)
b M.Makosza, A.Kacprowicz und M.Fedorynski, Tetrahedron Lett. 1975, 2119

81. D.Seyferth, H.Yamazaki und D.L.Alleston, J.Org.Chem. 28, 703 (1963)
82. n -Butyllithiumlösungen dieser Konzentration werden von der Firma Merck, Darmstadt angeboten
83. D.D.Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5179 (1955)
84. G.Binsch, Topics in Stereochemistry, ed. by E.L.Eliel and N.L. Allinger, Vol. 3, S. 97, Interscience 1968
85. H.Staudinger, E.Anthes und F.Pfenninger, Chem.Ber. 49, 1928 (1916)
86. J.B.Miller, J.Org.Chem. 24, 560 (1959)
87. J.K.Blachford und M.Orchin, J.Org.Chem. 29, 839 (1964)
88. S.Sustmann, Dissertation, Universität Münster 1974

Lebenslauf

Am 16.10.1946 wurde ich in Oberaudorf/Oberbayern als Sohn des Rechtsanwalts Georg-L. Bieberbach und seiner Frau Hildegard, geb. Potzel geboren. Von 1953-57 besuchte ich die Volksschule Oberaudorf und trat 1957 in das Humanistische Gymnasium Rosenheim ein, wo ich 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1966 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, legte im Oktober 1968 die Diplomvorprüfung und im Mai 1971 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung ab. Anschließend begann ich unter Anleitung von Privatdozent Dr.G.Boche mit meiner Diplomarbeit. Seit deren Abschluß im Juli 1972 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.

Von Juli 1972 bis Februar 1973 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig, von März 1973 bis Februar 1976 erhielt ich ein Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz. Seit März 1976 bin ich erneut als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Seit 5.1.1973 bin ich mit Monika Bieberbach, geb. Wagner verheiratet, wir haben einen Sohn.

